

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ**  
**«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ**  
**імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**В. В. ЗАГОРОДНІЙ**

**ЛОКАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ**

Затверджено Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
як підручник для здобувачів  
ступеня магістра за спеціальністю 105  
«Прикладна фізика та наноматеріали»

КИЇВ  
КПІ ім. Ігоря Сікорського  
2019

**Рецензенти:**

Лобанов В.В., доктор хімічних наук, професор, завідувач відділом квантової хімії та хімічної фізики Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

Євтух А.А., доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач лабораторії фізики адсорбційних та поверхневих ефектів в напівпровідниках і тонких плівках Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

**Відповідальний редактор:**

Воронов Сергій Олександрович, доктор техн. наук, професор

Гриф надано Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
(протокол № 7 від 24 червня 2019 року)

Електронне мережне навчальне видання

Загородній Вячеслав Васильович, канд. техн. наук, доц.

## **ЛОКАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ**

Локальні методи досліджень [Електронний ресурс]: підручник для студентів спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» / Загородній В.В.; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 6.40 Мбайт) – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019, 323 с.

Викладені найбільш поширені методи досліджень складу і структури поверхонь різноманітних матеріалів. Розглянуто формування поверхонь і приповерхневого простору. Надано опис рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, електронної оже-спектроскопії, вторинно-іонної мас-спектрометрії, растрової електронної мікроскопії і рентгеноспектрального мікроаналізу. Викладена просвічувальна електронна мікроскопія, дифракція повільних і швидких електронів. Серед методів сканувальної зондової мікроскопії розглянуті тунельна мікроскопія, атомно-силова мікроскопія та її різновиди. Описана польова мікроскопія та методи розсіяння іонів різних енергій. Кожний метод дослідження складає окремий розділ або підрозділ. У викладеному матеріалі систематично розглянуті фізичні принципи, явища і процеси, які лежать в основі методів, їх можливості та детальний опис експериментальної техніки. Містяться питання для самоконтролю, які охоплюють базові принципи конкретного методу. Підручник складений на основі програми курсу «Локальні методи досліджень». Призначений для студентів – здобувачів ступеня магістра, які навчаються за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» ФТІ КПІ ім. Ігоря Сікорського. Може бути корисним студентам інших фізичних спеціальностей та напрямків підготовки.

Загородній В.В., 2019  
© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019

## З М І С Т

ПЕРЕДМОВА .....	7
РОЗДІЛ I. ПОВЕРХНЯ НАНОРОЗМІРНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	12
1.1 Поверхня і приповерхневий простір .....	12
1.2 Фізичні процеси та явища на поверхні .....	14
1.3 Методи дослідження поверхні .....	17
1.4 Наноструктури та їх розміри .....	23
Питання для самоконтролю .....	26
РОЗДІЛ II. РЕНТГЕНІВСЬКА ФОТОЕЛЕКТРОННА СПЕКТРОСКОПІЯ .....	27
2.1 Фізичні основи методу .....	27
2.2 Фотоелектронні спектри .....	30
2.2.1 Спін-орбітальне розщеплення .....	32
2.3 Експериментальна техніка .....	33
2.3.1 Джерела випромінювання .....	34
2.3.2 Електронні спектрометри .....	37
2.4 Вторинна структура спектрів .....	40
2.5 Хімічні зсуви .....	43
2.6 Глибина виходу .....	45
2.7 Можливості кількісного аналізу .....	48
2.8 Застосування в дослідженні матеріалів .....	50
Питання для самоконтролю .....	52
РОЗДІЛ III. ЕЛЕКТРОННА ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПІЯ .....	54
3.1 Оже-спектри .....	54
3.2 Експериментальна техніка .....	59
3.3 Структура оже-спектрів .....	59
3.4 Можливості методу .....	64
3.4.1 Кількісний аналіз в оже-спектроскопії .....	70
3.5 Приклади використання методу оже-спектроскопії .....	71
3.6 Скануюча (растрова) оже-спектроскопія .....	73
Питання для самоконтролю .....	75
РОЗДІЛ IV. ВТОРИННО-ІОННА МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ .....	77
4.1 Емісія вторинних іонів .....	79
4.2 Апаратура для проведення досліджень .....	84
4.3 Можливості методу .....	86
Питання для самоконтролю .....	96

РОЗДІЛ V. МІКРОСКОПІЯ І МІКРОАНАЛІЗ .....	97
5.1 РАСТРОВА ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ .....	97
5.1.1 Основні поняття .....	97
5.1.2 Види електронних мікроскопів .....	98
5.1.3 Растрова (сканувальна) електронна мікроскопія .....	100
5.1.3.1 Взаємодія електронного потоку з речовиною .....	101
5.1.3.2 Пружні розсіювання електронів .....	105
5.1.3.3 Непружні розсіювання електронів .....	109
5.1.4 Пристрій растрового електронного мікроскопа .....	117
5.1.5 Об'єкти дослідження. Можливості методу .....	122
5.2 РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНИЙ МІКРОАНАЛІЗ .....	125
5.2.1 Електронний мікроскоп і електронний мікрозонд .....	125
5.2.2 Гальмівне і характеристичне рентгенівське випромінювання .....	126
5.2.3 Пристрій і робота рентгеноспектрального мікроаналізатора .....	130
5.2.4 Кількісний мікрорентгеноспектральний аналіз .....	133
5.2.4.1 Спосіб трьох поправок .....	134
5.2.5 Можливості мікроаналізу .....	139
Питання для самоконтролю .....	141
РОЗДІЛ VI. РОЗСІЮВАННЯ ЕЛЕКТРОНІВ .....	143
6.1 ПРОСВІЧУВАЛЬНА ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ .....	143
6.1.1 Завдання просвічувальної мікроскопії .....	143
6.1.2 Розсіювання електронів .....	144
6.1.3 Відомості про прилад .....	149
6.1.3.1 Основні вузли просвічувальних мікроскопів .....	149
6.1.4 Формування зображень. Режим роботи .....	156
6.1.5 Індесування електроннограм .....	160
6.1.6 Підготовка проб .....	167
6.1.7 Можливості та недоліки методу .....	168
6.1.8 Високовольтний просвічувальний електронний мікроскоп .....	170
6.1.9 Рентгенівська спектрометрія і просвічувальна мікроскопія .....	171
6.1.10 Растрова просвічувальна мікроскопія .....	175
6.2 ДИФРАКЦІЯ ПОВІЛЬНИХ ЕЛЕКТРОНІВ .....	178
6.2.1 Повільні електрони і завдання методу .....	178
6.2.2 Кристалографія поверхні .....	179
6.2.3 Дифракція від двовимірних структур .....	185
6.2.4 Експериментальна техніка .....	191

6.2.4.1 Вплив багаторазового розсіювання і дефектів поверхні .....	195
6.2.5 Можливості структурного аналізу.....	197
6.2.6 Приклади дослідження матеріалів .....	200
6.3 ДИФРАКЦІЯ ВІДОБРАЖЕНИХ ШВИДКИХ ЕЛЕКТРОНІВ ...	204
6.3.1 Геометрія експерименту. Побудова сфери відбиття Евальда .....	204
6.3.2 Можливості структурного аналізу .....	207
6.3.3 Відбивна електронна мікроскопія .....	211
Питання для самоконтролю .....	212
РОЗДІЛ VII. СКАНУВАЛЬНА ЗОНДОВА МІКРОСКОПІЯ .....	216
7.1 СКАНУВАЛЬНА ТУНЕЛЬНА МІКРОСКОПІЯ .....	217
7.1.1 Фізичні основи методу.....	217
7.1.2 Експериментальна апаратура .....	226
7.1.3 Режими роботи мікроскопа.....	228
7.1.4 Можливості методу.....	234
7.2 АТОМНО-СИЛОВА МІКРОСКОПІЯ.....	238
7.2.1 Фізичні основи методу.....	238
7.2.2 Апаратура для проведення експериментів .....	242
7.2.3 Режими роботи мікроскопа .....	246
7.2.3.1 Контактний режим роботи .....	246
7.2.3.2 Безконтактний режим роботи .....	248
7.2.3.3 Напівконтактний режим роботи .....	252
7.2.4 Можливості методу .....	254
7.2.5 Електросилова мікроскопія .....	256
7.2.6 Магнітно-силова мікроскопія .....	259
Питання для самоконтролю .....	262
РОЗДІЛ VIII. ПОЛЬОВА МІКРОСКОПІЯ .....	265
8.1 Польова емісія .....	265
8.2 Польовий електронний мікроскоп .....	266
8.3 Польова іонна мікроскопія .....	270
8.4 Польовий іонний мас-спектрометр .....	275
8.5 Польовий іонний мікроскоп з атомним зондом .....	276
Питання для самоконтролю .....	278
РОЗДІЛ IX. МЕТОДИ РОЗСІЯННЯ ІОНІВ .....	279
9.1 Фізичні основи методу .....	280
9.2 Розсіяння повільних іонів .....	290
9.3 Експериментальна апаратура методу розсіяння повільних іонів.....	298
9.4 Можливості та застосування методу розсіювання повільних іонів .....	299

9.5 Спектроскопія розсіювання швидких іонів (спектроскопія резерфордівського зворотного розсіювання). Спектроскопія розсіювання іонів середніх енергій .....	300
Питання для самоконтролю .....	311
СПИСОК ПОСИЛАНЬ .....	313

## ПЕРЕДМОВА

У розвитку економіки сучасних розвинутих країн високі фізичні технології відіграють вирішальну роль, саме такі технології визначають основні напрями науково-технічного і технологічного прогресу. Особливе місце в цьому ряду займають високі технології у стратегічних напрямках розвитку, зокрема в космічних галузях, в розвитку атомної промисловості, мікро-, наноелектроніці.

Важливою особливістю розвитку сучасних технологій є дослідження впливу поверхні та приповерхневих шарів на властивості наноматеріалів. Йдеться про вплив її атомної та електронної структури, кристалографії, локального елементного складу, інших фізико-хімічних характеристик поверхонь та меж їх розділу. Зацікавленість у дослідженні цих характеристик пов'язана з тим, що сучасні нанотехнології базуються на фізичних явищах, які відбуваються на поверхнях і в приповерхневих шарах конденсованих середовищ. Саме можливості таких нанотехнологій визначають сучасний розвиток техніки. Фундаментальні дослідження поверхневих явищ стимулюють розвиток новітніх матеріалів, появу найсучасніших приладів, які здатні виявити такі явища, що можуть бути, у свою чергу, застосовані для створення нових приладів і відкриття нових досі непізнаних ефектів.

Сучасні методи дослідження поверхонь різноманітні, швидко розвиваються, застосовують достатньо складний апарат для інтерпретації експериментальних даних, використовують складну фізичну апаратуру. Останніми роками в навчальній літературі з'явилося кілька видань, в яких викладаються методи дослідження фізики і хімії поверхневих явищ наноструктур та їх можливості і досягнення. Але в них відсутній систематичний розгляд поверхневих методів досліджень. Пропонований

підручник – це намір заповнити цю прогалину. В ньому систематично викладаються найбільш поширені методи дослідження складу і структури поверхонь різноманітних матеріалів, фізичні принципи, явища і процеси, які лежать в основі цих методів, наведені приклади їх застосування для вивчення геометрії, структури, елементного складу, атомної структури, хімічних зв'язків, інших процесів на поверхні під час формування наноструктур. Це одне з перших в Україні видань, в якому систематично викладаються методи фізичних досліджень поверхневих явищ новітніх нанотехнологічних матеріалів.

Підручник складається з дев'яти розділів і списку посилань. Кожний розділ містить окремий метод або групу методів дослідження схожого походження. Перший розділ розповідає про утворення поверхонь, приповерхневого простору і приповерхневих шарів. Розглядаються важливі фізичні процеси та явища на поверхні твердих конденсованих тіл. Обґрунтовується необхідність дослідження поверхневих явищ. Описується класифікація методів дослідження поверхонь, пропонуються найбільш придатні методи досліджень для вивчення різних властивостей поверхонь, міститься попередня інформація, яку ці методи можуть надати. Наводяться відомості про наноструктури, їх розміри і класифікацію.

У другому розділі викладаються фізичні принципи рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС). Метод вивчає розподіл електронів за кінетичними енергіями, які утворюються у разі фотоефекта під час опромінювання поверхні досліджуваної речовини рентгенівським випромінюванням. Описується типовий спектр фотоелектронів, які імітуються атомами досліджуваної поверхні, походження вторинної структури спектрів, вплив хімічних зсувів на структуру спектрів. Розглядаються можливості кількісного аналізу за допомогою РФЕС з точки зору глибини виходу фотоелектронів. Детально описується експериментальна техніка.



Обговорюється застосування РФЕС в дослідженні різноманітних матеріалів.

Методи електронної оже-спектроскопії розглядають в третьому розділі, де обговорюють походження оже-спектрів, експериментальну техніку, тонку структуру спектрів, можливості методу та його застосування в різних галузях науки і технологій.

Відмінності та особливості методу вторинної мас-спектрометрії викладаються у четвертому розділі. Описується апаратура для проведення експериментів, джерела іонів, можливості методу, приклади його застосування.

Растрова електронна мікроскопія та мікрорентгеноспектральний аналіз викладається у п'ятому розділі. Детально описується взаємодія первинного електронного пучка із речовиною, пружні та непружні взаємодії і розсіяння електронів, умови утворення характеристичного і безперервного гальмівного спектрів досліджуваного матеріалу. Обговорюється використання гальмівного і характеристичного рентгенівського випромінювання щодо визначення атомного та елементного складу речовин. Для проведення кількісного мікрорентгеноспектрального аналізу детально викладається спосіб трьох поправок. Наводяться приклади застосування растрової електронної мікроскопії та мікрорентгеноспектрального аналізу для вивчення хімічного складу і спостереження об'ємного зображення структур з можливістю його кількісної оцінки.

Поряд з визначенням хімічного складу та електронної структури поверхонь важливим завданням є вивчення структури приповерхневих і поверхневих шарів, геометричного розміщення елементів відносно один одного, розмірів двовимірних елементарних комірок. Завдання зводиться до визначення симетрії розміщення атомів на поверхні і позицій окремих атомів. Найбільш придатним методом розв'язування таких питань є ефект-

ронна мікроскопія, в якій для цих цілей використовують розсіяні електрони від монокристалічного зразка. Методи розсіяння електронів розглядають в шостому розділі. Окремо викладаються питання, пов'язані із дифракцією швидких електронів або електронів високих енергій, повільних електронів (електронів низьких енергій), а також дифракція відображених швидких електронів. Детально описуються фізичні основи методів, сучасна апаратура для проведення експериментів та її особливості, можливості методів, наведені приклади застосування розглянутих методів для наукових та інженерних досліджень.

Методи сканувальної зондової мікроскопії (СЗМ), що об'єднують своєю назвою групу методів, в яку входять сканувальна тунельна мікроскопія (СТМ), атомно-силова мікроскопія (АСМ), електро-силова, магнітно-силова мікроскопія та їх різновиди, розглядаються в розділі сім. Обговорюються фізичні основи СЗМ, зокрема, ефект тунелювання, описується апаратура, режими роботи та інформація щодо властивостей досліджуваних поверхонь, яка може бути отримана за допомогою цих методів. Приділяється увага методу «атомної збірки» в СТМ-мікроскопії та її можливості. Наводяться приклади застосування методів для наукових та технологічних досліджень: реконструкції поверхні, дослідження щільності дефектів, інше.

Методи польової мікроскопії розглядаються в розділі восьмим. Описуються теоретичні засади та конструкція польового електронного мікроскопа, польового електронного емісійного мікроскопу, а також розглянута польова іонна мікроскопія та її особливості.

У останньому дев'ятому розділі описуються методи розсіяння іонів. Методи розсіювання іонів в залежності від енергії первинного пучка поділяють на розсіяння повільних іонів, розсіяння швидких іонів, або спектроскопію зворотного резерфордівського розсіювання, розсіювання

іонів середніх енергій. В цих методах досліджують енергетичний спектр розсіяних іонів малої маси досліджуваної поверхнею. Методи дозволяють визначити елементний склад поверхонь. Викладаються фізичні основи методів, експериментальна апаратура, можливості та застосування методів.

Підручник підготовлений за матеріалами курсу лекцій «Локальні методи досліджень». Курс викладається студентам – здобувачам ступеня магістра першого року навчання. Викладання курсу супроводжується лабораторними роботами, де студенти за окремою програмою ознайомлюються з роботою просвічувального та растрового електронного мікроскопів. Передбачається, що представлений у підручнику матеріал вивчають студенти, ознайомлені із курсами загальної фізики, квантової механіки, теорії поля, електродинаміки, фізики твердого тіла та іншими фізичними курсами, які викладають студентам, що навчаються на кафедрі прикладної фізики Фізико-технічного інституту КПІ ім. Ігоря Сікорського за спеціальністю «Прикладна фізика та наноматеріали». Матеріал підручника викладається послідовно, стисло, строго, із застосуванням зрозумілого математичного апарату, не втрачаючи певного фізичного сенсу при розгляді конкретних питань. Підручник може бути корисним студентам інших фізичних спеціальностей та напрямків підготовки фахівців.

Автор висловлює щире подяку всім тим, хто зацікавлено допомагав у підготовці рукопису та обговоренні вмісту матеріалу. Особливу подяку висловлює шановним рецензентам та редакторам за вказані неточності, помилки в термінології та інші недоліки рукопису. Їх зауваження сприяли покращенню тексту.

# РОЗДІЛ I

## ПОВЕРХНЯ НАНОРОЗМІРНИХ МАТЕРІАЛІВ

### 1.1 Поверхня і приповерхневий простір

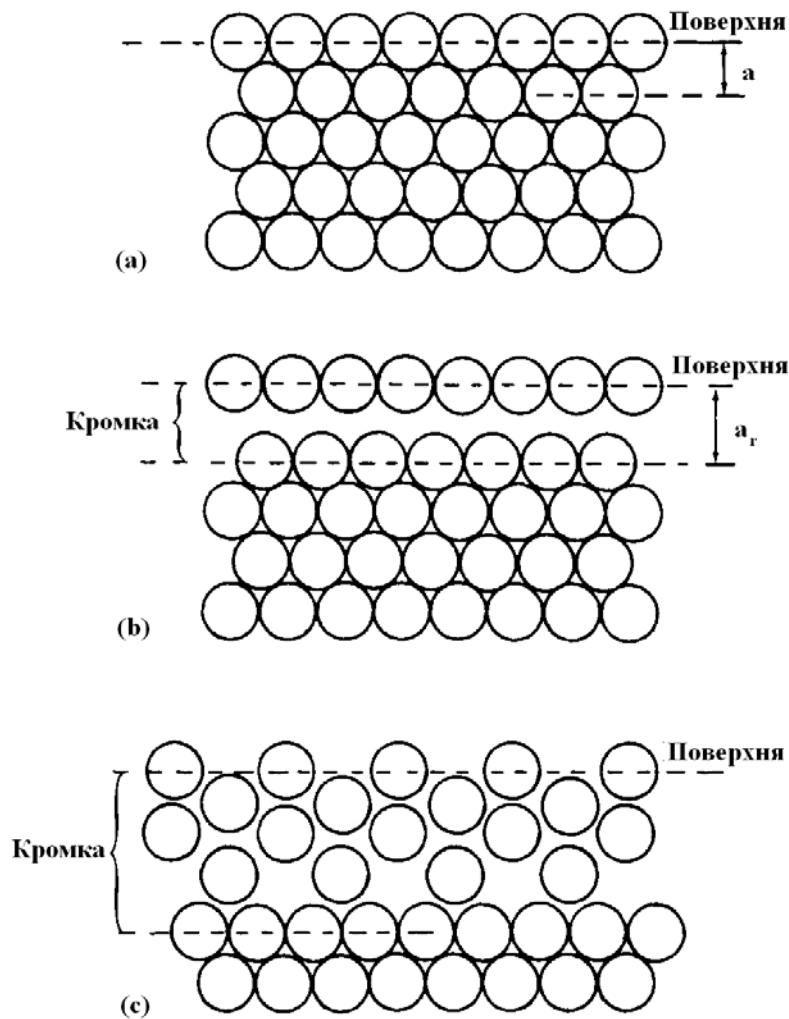
Усі об'ємні властивості речовин визначаються числом і типом атомів, які вони містять, а також їх просторовим розміщенням один відносно іншого. Конденсовані тверді тіла переважно мають ідеальну періодичність в трьох вимірах. Зважаючи на таку періодичність, можна досить повно описати їх електронні, коливальні та інші властивості. На поверхні ця періодичність руйнується в певному напрямку, і це може приводити до структурних змін та виникнення локалізованих електронних та коливальних станів. Поверхня являє собою особливий різновид дефектів твердого тіла, це потребує пильну увагу до її розгляду на фундаментальному рівні [4,35]. З 60-их років 20 ст. стрімко зросла кількість робіт, пов'язаних з вивченням поверхні твердого тіла і розробкою методів для її дослідження. Такому зростанню інтересу здебільшого сприяло усвідомлення важливості вивчення властивостей поверхні й розуміння того, що поверхня має значний вплив на визначення властивостей твердого тіла.

Встановлено безліч процесів, що визначають властивості поверхні твердого тіла [1]. Предметом фізики поверхні є теоретичне і експериментальне вивчення механічних, електронних, хімічних та інших властивостей поверхні. Мета таких досліджень – вивчення зв'язку різних властивостей поверхні з її складом і структурою. Слід очікувати, що властивості поверхні твердого тіла будуть відрізнятися від властивостей об'ємного матеріалу.

Під поверхнею розуміють кілька самих верхніх шарів твердого тіла, що не перевищують 100 нм. Поверхня утворюється розрізанням твердого тіла

паралельно обраній площині атомів. Така втрата періодичності в одному напрямку спричиняє зміни електронних станів на поверхні і поблизу неї. Тому поверхневі електронні властивості будуть відрізнятися від об'ємних. Відсутність найближчих сусідів з одного боку від поверхневих атомів може привести до виникнення хімічних зв'язків, що «бовтаються» зовні від твердого тіла, і вони будуть готові вступити в інші хімічні реакції. Ушкодження, обумовлене обривом твердого тіла, обривом зв'язків на поверхні, відсутністю зв'язків з боку найближчих сусідів, приводить до нових рівноважних станів атомів на поверхні і поблизу неї. Розрізняють такі приповерхневі процеси [1]. Поверхневий шар, в якому є відхилення від об'ємної міжплощинної відстані, називають **кромкою**. Найпростіші зміни в кромці, спричинені обривом хімічних зв'язків на поверхні твердого тіла – це **релаксація**, тобто модифікація, перебудова приповерхневого шару. В цьому разі атомна структура верхнього шару залишається тією ж, що і атомних площин в об'ємі, але відстань між першим і другим шаром або їх взаємне розташування відрізняється від того, що є в об'ємі. Релаксація зберігає симетрію розміщення атомів поверхні, але змінює відстань між атомними площинами в напрямку, перпендикулярному поверхні. Релаксації можуть приводити до зміни властивостей на поверхні. Ще більш сильне руйнування відбувається тоді, коли поверхневі атоми перебудовуються в структуру з симетрією, зовсім відмінною від симетрії в об'ємі кристала. Це явище називають **реконструкцією**. Реконструкція змінює симетрію поблизу поверхні і впливає на всі структурно-залежні властивості поверхні: хімічні, оптичні, електронні та ін.

Рис. 1.1 ілюструє зазначене вище і показує схематично перебудову атомів на поверхні твердого тіла. Видно, що перебудова атомів здійснюється в доволі вузькому проміжку атомного приповерхневого простору, який безпосередньо примикає до досліджуваної поверхні.



**Рис. 1.1** Перебудова атомів на поверхні твердого тіла: а – поверхнева площина, яка зберігає об'ємну структуру; б – релаксація поверхневої площини з видаленням її із кристала; с – реконструкція чотирьох атомних площин

## 1.2 Фізичні процеси та явища на поверхні

До розвитку інтересу до фізики поверхні підштовхнули кілька факторів. Перш за все, розвиток електронної теорії, зонної структури та теорії хімічних зв'язків в об'ємних твердих тілах. Це уможливило теоретикам і експериментаторам зробити спробу розширити теорію для опису поверхневих явищ, оскільки на поверхні відбувається багато різного виду процесів, які цікаві як з наукової, так і з технологічної точки зору. Можна вказати такі процеси, що проходять на поверхні твердого тіла [1]:

– термічна емісія; підвищення температури металів призводить до виходу електронів провідності на поверхню;

– вирощування кристалів; процес являє собою осадження атомів на монокристалічні поверхні, причому атоми, що надходять, повинні вільно переміщатися, щоб утворити тривимірну періодичну структуру. Вивчення кінетики цих атомів і їх енергетичні властивості на поверхні монокристалів є фундаментом для розуміння росту кристалів і конструювання нових електронних приладів;

– хімічні реакції; зокрема, окиснення і корозія металів. Хімічні реакції обумовлені взаємодією різних типів атомів на поверхні або на межі поділу двох твердих тіл;

– межа поділу; робота багатьох напівпровідникових приладів істотно залежить від явищ на границі поділу фаз. Структура поверхні в процесі контакту між матеріалами, контакт оксиду і напівпровідника, контакт метал – напівпровідник – приводять до формування шару іншого матеріалу. Це впливає на електронні властивості в процесі переходу через границю;

– крихкий злам, дефекти поверхні; як правило, обумовлені міграцією домішкових атомів на межі зерен у твердому тілі, що є причиною зламів при ударному навантаженні.

Як запропоновано авторами [4], найбільш поширеним обґрунтуванням сучасних досліджень поверхні можна вважати вивчення таких процесів.

1. Процеси гетерогенного каталізу. Відомо, що збільшення швидкостей деяких хімічних взаємодій відбувається в присутності певних твердих каталізаторів в порошковому стані. Це відбувається через модифікації під час адсорбції на поверхні твердого тіла принаймні одного з хімічних реагентів і зростанні його здатності взаємодіяти з іншими реагентами. Отже, необхідно з'ясувати, що це за модифікації, які стадії реакції, які місця на поверхні каталізатора активні, як це все залежить від матеріалу каталізатора.

2. Вивчення корозії матеріалів і певних різновидів механічних пошкоджень, обумовлених крихким зломом на межі зерен. Основним процесом можна вважати створення сегрегації складових елементів, концентрація яких мала (зазвичай це домішки) в твердому тілі на вільних або внутрішніх поверхнях (межах зерен) при температурі, достатній для виникнення дифузії крізь зразок з певною швидкістю. За енергетичної вигоди навіть мала об'ємна концентрація (порядку декількох частин на мільйон) може привести до виходу на поверхню в рівноважних умовах декількох атомних шарів компонента, що видаляється. Внаслідок такої сегрегації відбувається руйнування між зернами технічних матеріалів. Але цей же процес може приводити до збільшення корозійної стійкості. Отже, цінна інформація може бути отримана завдяки вивченню складу декількох верхніх атомних шарів зламаної або підданої корозії поверхні.

3. Виготовлення напівпровідникових приладів. Методики видалення приповерхневих атомних шарів іонним бомбардуванням дає можливість отримати профіль розподілу масових часток атомів різних елементів за глибиною і визначити склад приповерхневої області. Це використовують в реальних приладах для виявлення браку при виробництві (через забруднення або процес взаємної дифузії на межах поділу). Існують і фундаментальні проблеми. Наприклад, можливість хімічної взаємодії між металом і напівпровідником суттєво впливає на створення переходів метал – напівпровідник з бажаними властивостями. В реальних приладах використовують відповідним чином орієнтовані монокристали. У разі напівпровідникових поверхонь більшість їх є структурними перегрупуваннями атомів найпростішої об'ємної структури. Наприклад, для граней відколу [110] з'єднання типу GaAs, в якому не спостерігається змін двовимірної періодичності, існує перебудова кутів зв'язку, на яку впливає відносне положення шарів Ga і As. Тому, вивчення складу і структури поверхневих ша-



рів твердого тіла можуть прояснити багато проблем технологічного та наукового фундаментального характеру. Основні питання, на які необхідно в цьому випадку дати відповідь: який склад поверхні, які атоми знаходяться на ній і яка їх масова частка, яка структура цієї поверхні, як атоми поверхні з'єднані один з одним. В цьому і полягає основне завдання поверхневих локальних методів дослідження – дати відповідь на питання про морфологію, склад і структуру поверхні досліджуваних матеріалів. Вивчення поверхонь в мікро- і нано-масштабах необхідне як для чисто фундаментальних потреб – нанотехнологій як одного з пріоритетних напрямків сучасної науки і техніки, так і для прикладних напрямків, зокрема, для приладобудування, електроніки, лазерної напівпровідникової техніки, порошкової металургії та ін.

### **1.3 Методи дослідження поверхні**

Які методи можуть бути запропоновані для визначення складу і структури поверхні? У цьому випадку непридатні традиційні аналітичні об'ємні методи. Наприклад, якщо взяти зразок площею  $\sim 1 \text{ см}^2$ , на його поверхні з чистого елемента з ґратками ГЦК (моношар) може бути до  $10^{15}$  атомів. Для маси кожного атома поблизу  $10^{-22}$  грама цей моношар має двовимірну щільність біля  $10^{-7} \text{ г} \cdot \text{см}^{-2}$ . Для виявлення наявності 1% домішки на такій поверхні необхідно, щоб прилад зареєстрував  $10^{-9}$  г на  $1 \text{ см}^2$  моношару або  $10^{13}$  атомів. Для багатьох об'ємних хімічних методів аналізу (полум'яна спектрофотометрія, атомно-абсорбційний, атомно-флуоресцентний, оптична спектроскопія, вольюметрія та ін.) такі рівні виявлення не досяжні. Крім того, багато об'ємних хімічних методів аналізу, які традиційно використовуються при їх застосуванні, потребують переведення аналізованого мате-

ріалу в розчин, тобто є методами руйнівного контролю. Такий підхід не завжди прийнятний [1]. Руйнівний характер більшості макро- і мікрохімічних методів контролю у поверхневих дослідженнях змушує шукати інші, більш підходящі та ефективні методи.

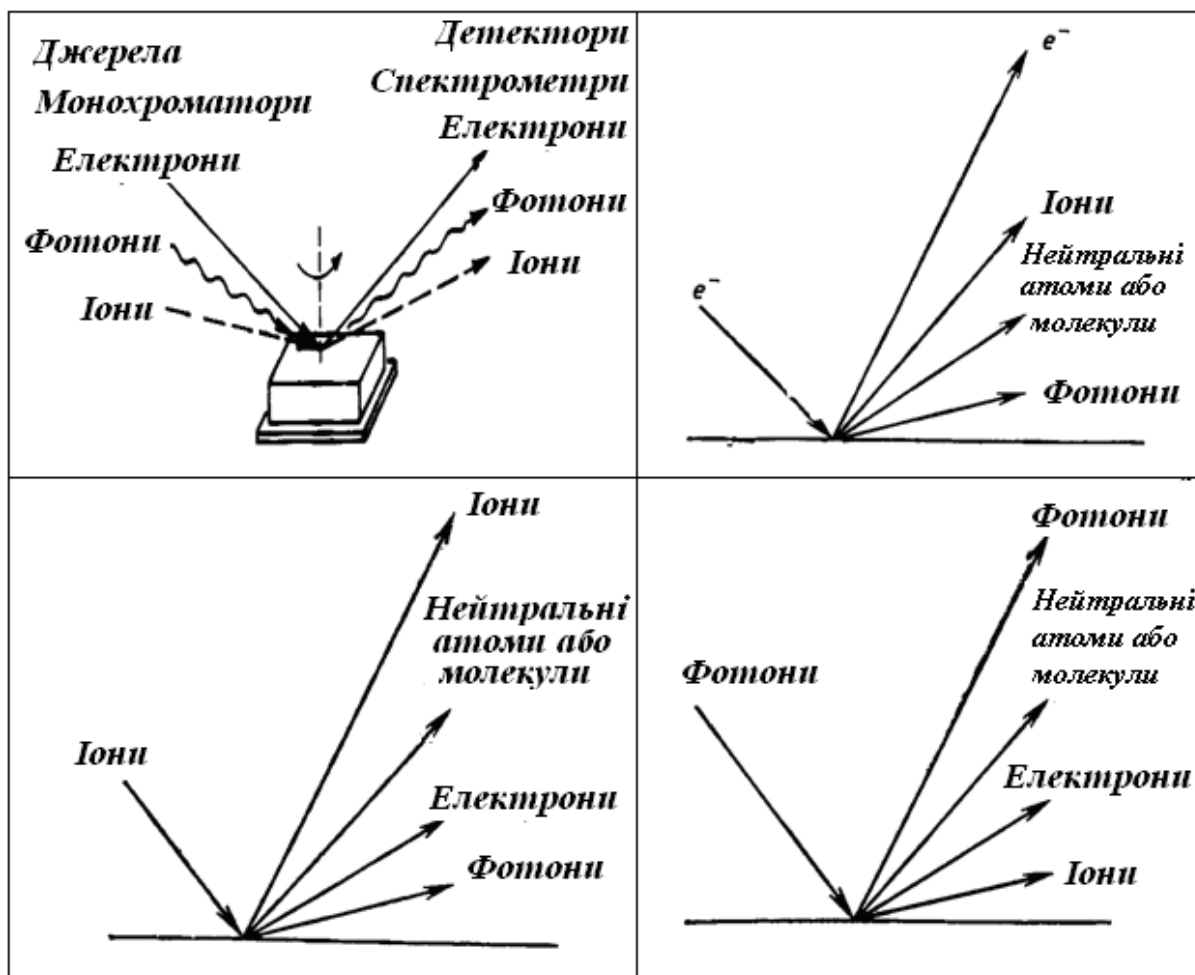
З 70-их років 20 ст. з'явилися і розвиваються пучкові методи дослідження поверхні твердих тіл. Ці методи використовують потоки різних елементарних частинок – іонів, електронів, і високоенергетичних квантів – як зондові засоби [5,7]. Це відкрило нові можливості для дослідження складу, структури і властивостей приповерхневих шарів твердого тіла. Для цих методів характерна висока чутливість (частки атомного шару) і локальний характер зондування, що дає можливість безпосередньо вивчати поверхню твердого тіла, а отже, і всі явища, що виникають на його поверхні. З іншого боку, для них характерна елементна селективність і можливість досліджувати зразки в тому вигляді, в якому вони отримані, тобто без їх руйнування. Деякі з цих методів уможливають визначити абсолютні концентрації без використання стандартних зразків.

Інформація, яка може бути отримана при використанні пучкових методів – це енергія вторинних високоенергетичних квантів (збуджених, відбитих, розсіяних), у вигляді мас-спектра іонів, потоку нейтральних частинок та ін.

Основним завданням аналізу поверхні при зондуванні пучками частинок різних типів можна вважати такі [4]: встановити якісний і кількісний елементний склад поверхні; визначити кількість і природу абсорбованих частинок; виявити властивість поверхневих атомів або адсорбованих частинок; визначити морфологію та структуру поверхневих шарів.

Різні методи аналізу класифікують відповідно до виду зондового пристрою і типу елементарних частинок. Схематично види зондування поверхні та методи аналізу частинок, які вилітають з досліджуваної поверхні,

показані на рис. 1.2. Аналіз цих частинок дозволяє отримати інформацію щодо просторового і енергетичного їх розподілу, а також їх кількості на поверхні [5,7].



**Рис. 1.2 Розташування джерел випромінювання і детекторів при дослідженні матеріалів пучками частинок. Методи, засновані на опроміненні електронами, іонами, фотонами**

Найбільш привабливі такі методи [6]:

- вторинна іонна мас-спектрометрія (ВІМС) – зондування прискореними іонами в поєднанні з мас-спектрометричним аналізом продуктів розпорошення;
- оже-електронна спектроскопія (ОЕС, ЕОС) – зондування потоком прискорених електронів в поєднанні з реєстрацією емітованих оже-електронів;

– електронний мікрозонд – реєстрація різного типу електронів і характеристичного рентгенівського випромінювання, що генерується атомами твердого тіла під дією потоку електронів;

– рентгенофотоелектронна спектроскопія – вивчення спектру фотоелектронів, що генеруються атомами досліджуваної речовини під дією зондового рентгенівського випромінювання.

До них приєднуються такі методи дослідження морфології поверхні твердого тіла, як просвічувальна і сканувальна електронна мікроскопія, сканувальна тунельна і атомно-силова мікроскопія, а також методи дослідження ближнього і середнього порядку в аморфних матеріалах, засновані на дифракції фотоелектронів, що генеруються при поглинанні рентгенівського випромінювання.

У зв'язку з цим будемо розглядати аналітичні методи для вивчення перелічених проблем, а саме, фізичні принципи, що є в основі цих методів, їх можливості і обмеження, приклади їх застосування.

У загальному випадку дослідження поверхонь зазвичай цікавляться такими параметрами [4,78]:

- а) структурою поверхні;
- б) її хімічним складом;
- в) інформацією щодо електронної структури у вигляді визначення хімічного стану адсорбованих атомів або молекул;
- г) визначенням поверхневої зонної структури або щільності енергії електронних станів.

У табл. 1.1 зазначені найбільш придатні методи досліджень різних властивостей поверхні і та інформація, яку ці методи можуть дати. Таблиця містить опис методів досліджень поверхонь, які використовують найбільш часто для отримання різноманітної інформації щодо властивостей матеріалів.

**Таблиця 1.1 Основні фізичні методи дослідження поверхонь, типи взаємодії і реєстровані сигнали ( $e^-$  – електрони,  $N^\pm$  – іони,  $h\nu$  – випромінювання)**

МЕТОД*	Зондове випромінювання	Реєстрований сигнал	Атомна структура	Хімічний склад	Електрон. структура, хім. склад
ДПЕ ДВШЕ ПЕМ	$e^-$	$e^-$	+		
ОЕС	$e^-$	$e^-$		+	+
РФЕС РОЕС УФЕС	$h\nu$	$e^-$		+	+
СРПІ СРШІ/РЗР СРІСЕ ВІМС	$N^\pm$	$N^\pm$	+	+	
СТМ/СТС АСМ ПІМ	Електромагн. поле зонда	Тунельний струм, силова взаємодія зонда і зразка	+		
РЕМ РСМА	$e^-$	$e^-$ , $h\nu$		+	

\*Позначення методів:

ДПЕ – дифракція повільних електронів,

ДВШЕ – дифракція відбитих швидких електронів,

ПЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія,

ОЕС – оже-електронна спектроскопія,

РФЕС – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія,

УФЕС – ультрафіолетова фотоелектронна спектроскопія,

РОЕС – рентгенівська оже-електронна спектроскопія (зі збудженням рентгенівським випромінюванням),

СРПІ – спектроскопія розсіювання повільних іонів,

СРШІ/РЗР – спектроскопія розсіювання швидких іонів/резерфордівське зворотне розсіювання,

СРІСЕ – спектроскопія розсіювання іонів середніх енергій,

ВІМС – вторинна іонна мас-спектрометрія.

СТМ – скануюча тунельна мікроскопія,

СТС – скануюча тунельна спектроскопія,  
АСМ - атомно-силова мікроскопія,  
ПІМ - польова іонна мікроскопія,  
РЕМ – растрова електронна мікроскопія,  
РСМА - рентгеноспектральний мікроаналіз,

Як виходить з таблиці, вивчення поверхні з використанням тільки одного з перелічених методів не дає необхідних результатів. Тому здебільшого в дослідженнях використовують кілька експериментальних методів в одній камері приладу. Для дослідження добре відомих поверхонь найбільш придатними і загальними методами дослідження є ДПЕ і ЕОС. Метод ДПЕ забезпечує простий і зручний опис далекого порядку поверхні, ЕОС дає певні результати про хімічний склад, зокрема, про чистоту поверхні. Обидва ці методи можна поєднати в одному приладі.

Для «технічних» поверхонь, тобто для вивчення поверхонь полікристалічних матеріалів, які зазнали обробки високим тиском або вологої хімічної обробки, частіше є цікавим отримання профілів розподілу концентрацій приповерхневих і поверхневих шарів. В такому випадку найбільш придатними методами можуть стати ЕОС і РФЕС як методи, здатні дати інформацію щодо хімічного складу. Таким же відповідним методом є ВІМС і СРПІ. Ці методи не дають інформацію про структуру, а тільки про склад.

Для всіх поверхневих методів виникає проблема поділу сигналів від поверхні і об'єму зразка. У більшості методів використовують наближення, в якому сигнал від об'єму слабкий в порівнянні з поверхневою його складовою, і цим сигналом від об'єму можна знехтувати.

Ще одна особливість всіх поверхневих методів – наявність глибокого вакууму, при якому проводиться експеримент. Фізичні принципи проведення експериментів вимагають вакуум не гірше  $10^{-6}$  мм. рт. ст.,

а для деяких методів (просвічувальна і сканувальна електронна мікроскопія, оже-електронна спектроскопія) потрібен надвисокий вакуум  $\sim 10^{-10}$  мм. рт. ст. Глибокий вакуум необхідний для: збереження чистих поверхонь досліджуваного зразка, щоб уникнути адсорбцію газів і інших частинок на досліджувану поверхню; збільшення довжини вільного пробігу частинок в газовому середовищі.

На сьогодні немає єдиного універсального методу, який дає можливість вирішити всі завдання, пов'язані з дослідженням поверхні. Вважається, що для повного розуміння проблеми поверхні слід використовувати набір взаємно доповнювальних методів. Наприклад, поєднання методів дифракції повільних електронів, електронної оже-спектроскопії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, вторинної мас-спектрометрії і сканувальної тунельної мікроскопії дає можливість отримати комплексну, практично вичерпну інформацію щодо структури, складу і хімічного стану досліджуваної поверхні.

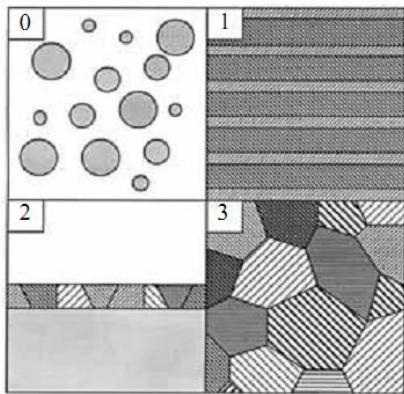
## **1.4 Наноструктури та їх розміри**

Вивчення нанорозмірних структур (або наноструктур) відносять до напрямку «нанотехнології». Одній зі складових цього напрямку є розробка і вивчення наноструктурних матеріалів (наноматеріалів), нанорозмірних об'єктів (нанооб'єктів), способів поєднання та дослідження властивостей отриманих наноструктур в різних умовах.

Під наноматеріалами (нанокристалічними, нановолокнистими, нанопористими та ін.) розуміють матеріали, основні структурні елементи (кристаліти, волокна, шари, пори) яких не перевищують так званої нанотехнологічної межі – 100 нм принаймні в одному напрямку [27].

У завдання досліджень таких матеріалів входить встановлення різноманітних зв'язків між властивостями і структурою матеріалів з виявленням оптимальних наноструктур, що здійснюється в тісному зв'язку з технологією виготовлення і подальшою експлуатацією наноструктурних матеріалів.

Загальноприйнятим підходом до визначення нанооб'єктів є положення



**Рис 1.3 Наноструктури різної розмірності**

про те, що до них відносять об'єкти, розміри яких хоча б в одному їх просторовому напрямку складають приблизно 0.1 – 100 нм – це малорозмірні об'єкти. Об'єкти з розміром менше 100 нм ділять на нульвимірні/квазінульвимірні (квантові точки, сферодні наночастинки), одновимірні (однорозмірні)/квазіоднорозмірні (квантові провідники, нанотрубки), двовимірні/квазідвовимірні (тонкі плівки, поверхні розділів), тривимірні/квазітривимірні (багатошарові структури з нанорозмірними дислокаціями, надгратки, нанокластери). Цей поділ виконується за кількістю напрямків, в яких лінійні розміри  $L \gg 100$  нм. Особливе місце займають структури з дробовою розмірністю  $D$  (фрактали), для яких  $1 < D < 2$ ,  $2 < D < 3$  (гетероструктури, квазірешітки з квантових точок і квантових ям). Це стосується і до наноструктур з відповідними структурними елементами. Наноструктури різної розмірності показані на рис. 1.3.

Вивчення наноструктур і наноматеріалів, як напрямок нанотехнологічних і нанонаукових досліджень, базується на кількох фундаментальних і прикладних науках, а також на дослідних методиках, ієрархія яких показана на рис. 1.4. Основою є фізика, хімія, біологія, на стику яких знаходяться кілька інтегральних напрямів: квантова теорія, що описує особливості руху і взаємодії елементів наноструктур в нанометровому діапазоні; фізичне ма-



теріалознавство, точніше, його частина, що вивчає властивості наноматеріалів; статистична фізика, тому що закони руху матерії мають не детермінований, а імовірнісний характер; хімічний синтез, біохімія і молекулярна біологія, що описують наноструктури біологічного походження і хімічні процеси синтезу наноструктур, що відбуваються в самих наноструктурах. Сучасна методологія експериментальних нанодосліджень передбачає наявність комп'ютерних математичних моделей досліджуваних структур, а також методів отримання інформації щодо властивостей та структури об'єктів, що моделюються.



Рис. 1.4 Схема базису нанотехнологій

Прийнято виділяти кілька основних видів наноматеріалів:

- консолідовані наноматеріали;
- нанопаівпровідники;
- нанополімери;
- нанобіоматеріали;
- наночастинки і нанопорошки;
- супрамолекулярні структури.

Консолідовані матеріали – компоненти, плівки, покриття з металів, сплавів, їх з'єднань методами порошкової технології, інтенсивної плас-

тичної деформації, контрольованої кристалізації з аморфного стану і т.п. Нанонапівпровідники, нанополімери і нанобіоматеріали можуть бути в ізолюваному, частково змішаному, тобто, консолідованому стані.

Фулерени, нанотрубки стали об'єктами вивчення з моменту відкриття в 1985 р. нової алотропної форми вуглецю – кластерів, які назвали фулеренами.

Наночастинки, нанопорошки – квазінульвимірні структури різного складу, розміри яких не перевищують в загальному випадку нанотехнологічної межі. Наночастинки мають характер ізолюваності, а нанопорошки – сукупний. Розміри пор не перевищують 100 нм.

Супрамолекулярні структури – наноструктури, отримані в результаті нековалентного синтезу з утворенням слабких ван-дер-ваальсівських, водневих та ін. зв'язків між молекулами і їх ансамблями.

Отже, різні види наноматеріалів і наноструктур розрізняються за технологією виготовлення і за функціональними критеріями. Їх об'єднує лише характерний малий розмір елементів.

### **Питання для самоконтролю**

1. Що розуміють під поверхнею? Які процеси відбуваються в приповерхневих шарах? Що таке кромка, релаксація, реконструкція? Вкажіть найбільш важливі процеси, що відбуваються на поверхні твердих тіл.

2. Чому для визначення складу і структури поверхонь не придатні традиційні аналітичні об'ємні методи? Що таке пучкові методи дослідження поверхні твердих тіл і яка інформація може бути отримана при їх використанні?

3. Що таке наноматеріали? Як їх поділяють за розмірами?

4. За якими науковими напрямками досліджують наноматеріали?

## РОЗДІЛ II

### РЕНТГЕНІВСЬКА ФОТОЕЛЕКТРОННА СПЕКТРОСКОПІЯ

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія почалася з першими спостереженнями фотоелектронного ефекту Герцем у 1887 р. Теоретичне пояснення цьому явищу дав А. Ейнштейн у 1905 р. РФЕС зародилася тоді, коли у процесі досліджень фотоелектронного ефекту почали використовувати рентгенівське випромінювання для збудження фотоелектронів. Перші експерименти з вивчення рентгенівських електронних спектрів були виконані ще до I Світової війни. У досліджах брали участь Мозлі, Резерфорд та інші вчені. Дослідження продовжились після II Світової війни у Сполученому Королівстві Великої Британії та Північної Ірландії і Швеції (Упсальський університет), зокрема, Каєм Зігбаном. К. Зігбан увів в обіг термін «електронна спектроскопія для хімічного аналізу», ЕСХА (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). У 1981 р. К. Зігбан отримав Нобелівську премію за свої роботи.

#### 2.1 Фізичні основи методу

Метод РФЕС заснований на вимірюванні енергії фотоелектронів, вибитих з різних рівнів атомів досліджуваної речовини збуджувальним потоком рентгенівського випромінювання. Під дією кванта випромінювання з речовини вибиваються електрони, а енергія рентгенівського кванта за законом збереження енергії витрачається на енергію іонізації і надання електрону, якій вилітає, кінетичної енергії  $E_k = \frac{mv^2}{2}$ . Процес фотоелектронної емісії описується рівнянням:

$$h\nu = E_b + E_k + \phi, \quad (2.1)$$

де  $E_b$  – енергія зв'язку фотоелектрона, енергія зв'язку визначається як енергія, необхідна для видалення фотоелектрона на нескінченність з нульовою кінетичною енергією. Для твердих тіл для рівня відліку використовують рівень Фермі;  $E_k$  – кінетична енергія електрона, що вилетів після фотоефекту;  $\phi$  – «робота виходу», узагальнений термін, точне значення якого залежить як від зразка, так і від спектрометра. Найбільш часто під  $\phi$  розуміють роботу виходу спектрометра.

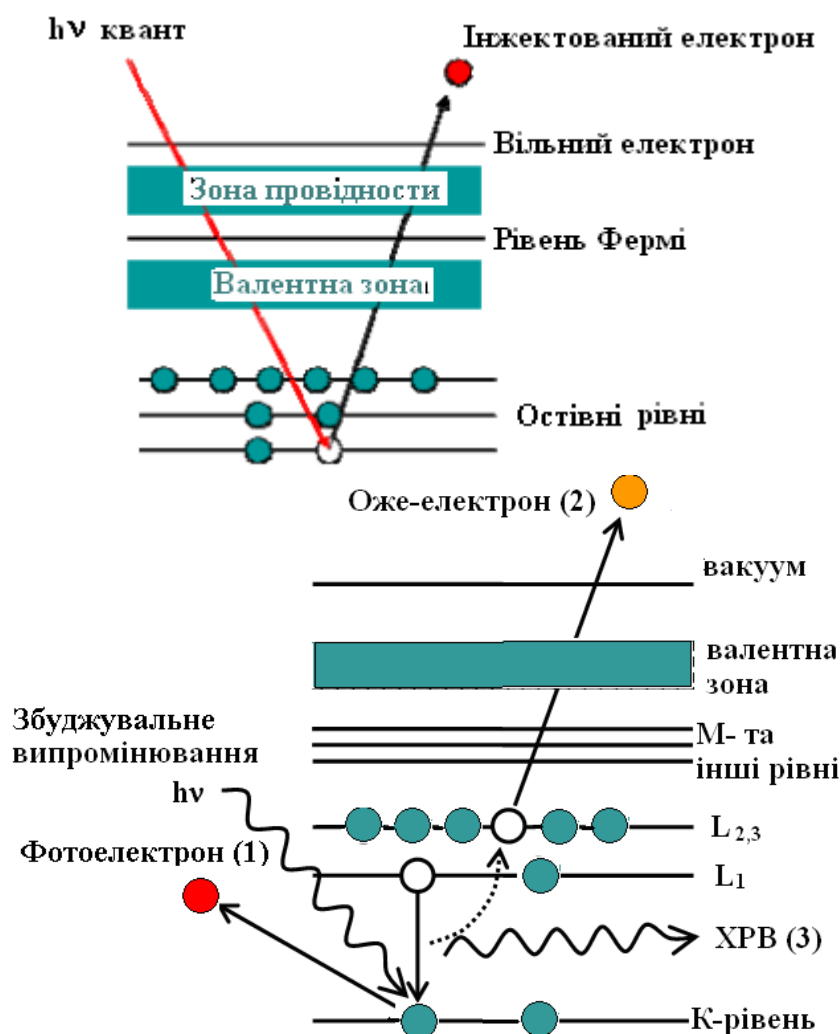


Рис. 2.1 Утворення фотоелектрона (верхня частина); схема утворення випромінювань різного виду: фотоелектрона (1), оже-електрона (2), характеристичного рентгенівського випромінювання (3) під дією первинного рентгенівського випромінювання (нижня частина)

Рівняння (2.1) передбачає, що фотоелектронна емісія є наслідком процесу пружної взаємодії. Джерелом фотонів використовують ультрафіолетові лампи, рентгенівське випромінювання, синхротронне випромінювання (СВ). На рис. 2.1 показано виникнення емісії фотоелектронів з досліджуваного матеріалу (верхня частина рисунка), в нижній частині показано утворення різних видів випромінювання при дії первинного рентгенівського збудливого випромінювання, енергія якого перевершує енергію зв'язку електрона в атомі.

Розглянемо зв'язок між енергетичним станом електронів в твердому тілі і енергетичним розподілом електронів фотоемісії [2]. Для металу рівень Фермі перебуває у верхній точці заповненої валентної зони і відділений від рівня вакууму роботою виходу. Якщо ж поглинання фотона відбувається на внутрішньому рівні, енергія зв'язку якого становить  $E_b$ , то фотоелектрон, що вилетів, реєструється в вакуумі з кінетичною енергією

$$E_k = h\nu - E_b - \phi. \quad (2.2)$$

Отже, спектр емітованих фотоелектронів за шкалою кінетичних енергій копіює енергетичний розподіл електронів у твердому тілі. Кожний хімічний елемент має свій набір значень внутрішніх електронних рівнів, тому спектр фотоелектронів, таким чином, відображає елементний склад речовини. Експериментально спостережувані рентгенівські фотоелектронні спектри (РФЕ-спектри) – це згортка енергетичного розподілу фотона, електронної структури початкового і кінцевого станів досліджуваного зразка, ефектів, що розширюють час життя іона після фотоіонізації, структури енергетичних втрат електронів при виході з твердого тіла, а також апаратурної функції спектрометра. На рис. 2.2 схематично показано зв'язок між енергетичним розподілом електронів в твердому тілі і енергетичним розподілом фотоелектронів, що вилетіли. Як видно, створюються лінійчаті

спектри остівних внутрішніх рівнів електронів атому, та широкі смуги, що відповідають валентній зоні.

## 2.2 Фотоелектронні спектри

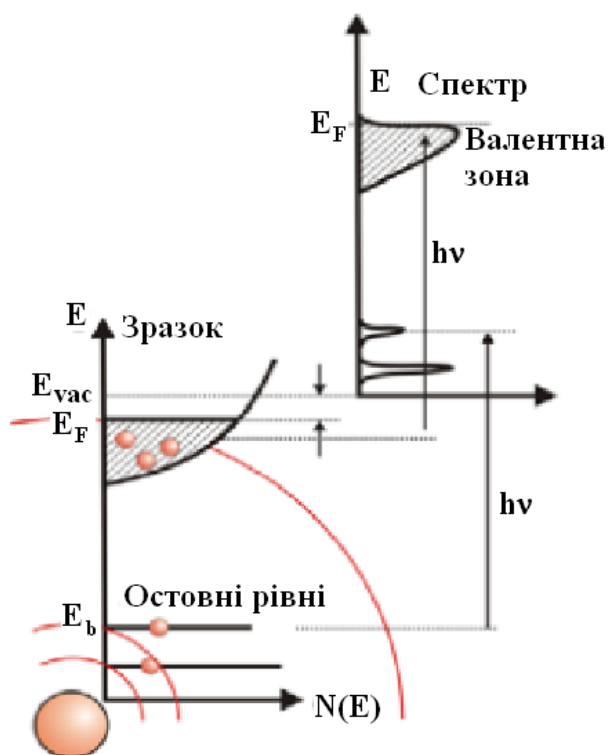


Рис. 2.2 Зв'язок енергетичних станів електронів в твердому тілі з енергетичним розподілом фотоелектронів

3s-оболонки. Цієї енергії збудливих фотонів цілком вистачає, щоб іонізувати електронні рівні атомів всіх елементів Періодичної системи, водночас, в більшості випадків спектр хімічного елемента реєструється за кількома енерге-

Типовий спектр поверхні моноксиду ніобію в залежності від енергії зв'язку електронів показаний на рис. 2.3. Крім валентних електронів, що визначають хімічний зв'язок, в оглядовому спектрі присутні лінії внутрішніх оболонок ніобію і кисню, а також смуги, пов'язані з оже-переходами електронів. Використовуючи лабораторні рентгенівські джерела, наприклад, джерела у вигляді  $\text{Mg K}_\alpha$ -лінії ( $E = 1253.6 \text{ eV}$ ), вдається аналізувати внутрішні рівні аж до Nb

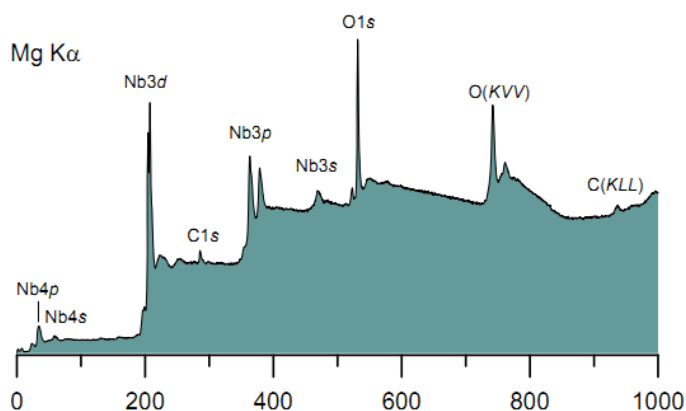
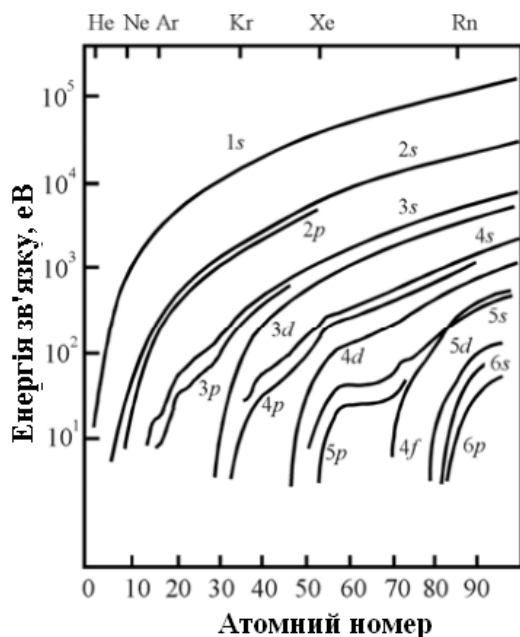


Рис. 2.3 Оглядний РФЕ-спектр оксиду NbO



**Рис. 2.4** Енергії зв'язку зайнятих електронних остівних рівнів ряду елементів [4]

тичними станами. На рис. 2.4 показані енергії зв'язку зайнятих електронних остівних рівнів від атомного номера хімічного елемента. Отже, наявність атома хімічного елемента можна ідентифікувати за сукупністю ліній, а в разі кількісного аналізу вибирати найближче розташовані рівні різносортих атомів, що підвищує точність оцінки складу. Позначення РФЕ-спектрів наведені в табл. 2.1. У цих позначеннях головне квантове число  $n$  стоїть на першому місці, далі йдуть стани з  $l = 0, 1, 2, 3 \dots$ ,

які позначають буквами  $s, p, d, f$  і т.д., їх ставлять після першого числа, а далі значення  $j = l \pm s$  ( $j = l + s$ ) додають у вигляді індексів. Наприклад, записане в рентгенівських позначеннях стан  $L_3$ , яке означає, що  $n = 2, l = 1, j = \frac{3}{2}$ , в спектроскопічних позначеннях записують як  $2p_{3/2}$ . Як видно з оглядового спектра, піки остівних рівнів Nb мають різну інтенсивність і ширину, і жоден з  $s$ -рівнів не є дублетом.

**Таблиця 2.1** Спектроскопічні позначення в РФЕС

Квантові числа			Рентгенівський індекс	Рентгенівський рівень	Спектроскопічні позначення
$n$	$l$	$j$			
1	0	$\frac{1}{2}$	1	K	$1s_{1/2}$
2	0	$\frac{1}{2}$	1	$L_1$	$2s_{1/2}$
2	1	$\frac{1}{2}$	2	$L_2$	$2p_{1/2}$
2	1	$\frac{3}{2}$	3	$L_3$	$2p_{3/2}$
3	0	$\frac{1}{2}$	1	$M_1$	$3s_{1/2}$
3	1	$\frac{1}{2}$	2	$M_2$	$3p_{1/2}$
3	1	$\frac{3}{2}$	3	$M_3$	$3p_{3/2}$
3	2	$\frac{3}{2}$	4	$M_4$	$3d_{3/2}$
3	2	$\frac{5}{2}$	5	$M_5$	$3d_{5/2}$

Оглядовий спектр демонструє наявність спектрального фону. Він визначається вторинними електронами непружними втратами як первинних, так і оже-електронів при їх русі в твердому тілі. Електрони, що не втратили енергію, дають інтенсивні спектральні піки, положення максимумів яких визначає енергію зв'язку орбіталей, які втратили електрон. Електрони, що втратили частину своєї кінетичної енергії при непружному розсіянні, дають внесок в спектральний фон з боку менших енергій (тобто високих енергій зв'язку). Тому після кожного піку фон поступово зростає. Спектральні лінії поділяються на лінії остівних рівнів з енергіями зв'язку  $\sim 20$  еВ, лінії валентних рівнів з енергією зв'язку  $0 - 10$  еВ, лінії оже-електронів, збуджених первинним рентгенівським випромінюванням. Ці лінії визначають первинну структуру РФЕ-спектрів. Крім цього, спостерігають вторинну (тонку) структуру спектрів, пов'язану зі спін-орбітальним розщепленням рівнів, мультиплетним розщепленням, сателітами плазмонів втрат, сателітами струсу і струшування.

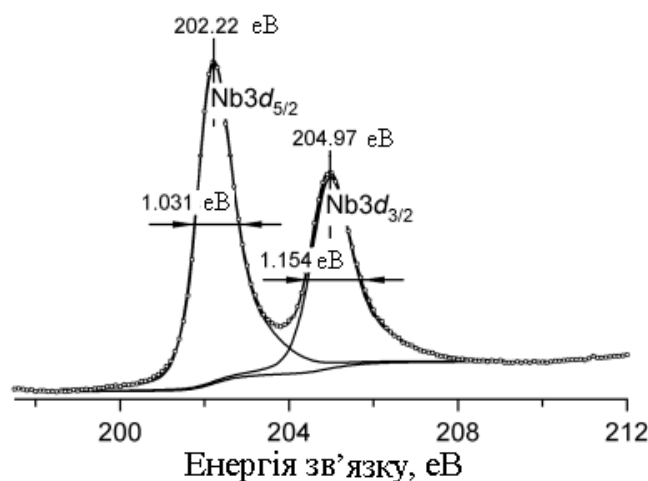
### 2.2.1 Спін-орбітальне розщеплення

Починаючи з р-оболонки, рентгенфотоелектронні спектри остівних рівнів являють собою дублети, обумовлені спін-орбітальним  $jj$ -зв'язком. Для  $l > 0$  можливі два стани, які розрізняються квантовим числом  $j = l \pm s$ . Різниця енергій цих двох станів відповідає «паралельне» і «антипаралельне» положення векторів спіну і орбітального кутового моменту. Величина енергетичного розщеплення може скласти кілька еВ. Вона збільшується зі зменшенням  $l$  при постійному квантовому числі  $n$ . Для РФЕ - спектрів Nb (рис. 2.3) розщеплення  $3p > 3d$ , а також залежить від хімічного стану елементів. Спін-орбітальне розщеплення лінії фотоелектронного спектра  $3d$ -



електронного рівня ніобію показано на рис. 2.5. Співвідношення інтенсивності піків в дублеті визначається відношенням їх ступеня виродження  $(2j+1)$ : для  $p$ -оболонки відношення площ під смугами  $I(p_{3/2})/I(p_{1/2}) = 2$ , для  $d$ -рівнів  $I(d_{5/2})/I(d_{3/2}) = 3/2$ , для  $f$ -рівнів  $I(f_{7/2})/I(f_{5/2}) = 4/3$ . Величина розщеплення остівних рівнів може бути корисна для визначення елементів в багатокомпонентних сполуках. Після випускання електронів з внутрішніх оболонок  $2s$ ,  $2p$   $L$ -оболонки, в ній утворюються вакансії. Ця вакансія може бути заповнена електроном з  $M$ -оболонки або валентної зони. Відбувається зняття збудження оже-переходами. Ці лінії чітко видно на спектрі ніобію (рис. 2.3).

Рентген-електронний спектр валентної смуги, також пов'язаний з  $4d$ -електронами, містить тонку структуру, спостерігати яку можна тільки при використанні монохроматора [1]. Спектр валентної зони пов'язаний із щільністю заповнених станів:  $I(E) \sim \rho(E)$ . Використання РФЕС для дослідження структури валентної зони непродуктивно через малий переріз фотоіонізації в порівнянні з лініями остівних рівнів, що приводить до низької інтенсивності цих спектрів [3].



**Рис. 2.5 Спін-орбітальне розщеплення лінії 3d-спектра Nb**

## 2.3 Експериментальна техніка

Для реалізації методу фотоелектронної спектроскопії необхідне джерело монохроматичного рентгенівського випромінювання і елект-

ронний спектрометр. Для електронної спектроскопії з глибиною виходу корисного сигналу 10-20 Å<sup>o</sup> потрібне спеціальне приготування зразка і система глибокого вакууму.

### 2.3.1 Джерела випромінювання

Зручним джерелом характеристичного рентгенівського випромінювання є  $K_{\alpha}$ -лінії рентгенівських трубок з анодами з таких елементів: Mg, Al, Ti та ін. Найбільш часто вживані аноди наведені в табл. 2.2. З табл. 2.2 виходить, що діапазон робочих енергій охоплює від 0 (рівня Фермі) до більше 1250 еВ, тобто практично всі електронні рівні хімічних елементів. Джерела м'якого рентгенівського випромінювання кращі, оскільки мають значно менше гальмівне випромінювання трубок в порівнянні з джерелами з анодами з більш високими атомними номерами. Так, для джерел на Mg і Al близько половини рентгенівського випромінювання, яке виникає – це випромінювання  $K_{\alpha}$ - ліній. Для анода з Cu це співвідношення менше [2, 5].

**Таблиця 2.2 Характеристики джерел випромінювання в РФЕС**

Матеріал анода	Лінія	Енергія, еВ	Ширина лін., еВ
Ti	$L_{\alpha}$	395.3	3.00
Cu	$L_{\alpha}$	929.7	5.80
Mg	$K_{\alpha}$	1253.6	0.70
Al	$K_{\alpha}$	1486.6	0.85
Zr	$L_{\alpha}$	2042.4	1.60
Ag	$L_{\alpha}$	2984.3	2.60
Cr	$K_{\alpha}$	5414.8	2.10
Y	$L_{\alpha}$	1922.6	1.50

Для вибору матеріалу анода джерела рентгенівського випромінювання необхідно враховувати енергетичне розділення, виходячи з формули

А. Ейнштейна (2.2). Це співвідношення показує, що ширина лінії залежить в тому числі від ширини  $h\nu$ . Ширину РФЕС- лінії визначають на половині висоти (ШПВ), яка включає в себе власну ширину внутрішнього рівня, ширину лінії рентгенівського джерела фотонів і розділення аналізатора електронів  $\Delta E_a$ :

$$(\Delta E)^2 \approx (\Delta E_c)^2 + (\Delta E_x)^2 + (\Delta E_a)^2. \quad (2.3)$$

Ширина рентгенівських ліній становить  $\sim 0.68$  еВ для Mg  $K_\alpha$ - лінії і  $\sim 0.83$  еВ для Al  $K_\alpha$ - лінії. Роздільна здатність аналізатора електронів залежить від типу приладу і на сучасних приладах може досягати  $\Delta E_a \leq 3$  Мев. Ширина лінії остівного рівня пов'язана з невизначеністю часу життя стану іона, утвореного після іонізації. Час життя коливається від  $10^{-14}$  до  $10^{-15}$  с. Тому, для досягнення найкращої чутливості, тобто, відношення сигнал/ фон, необхідно використовувати аноди з матеріалу, у якого ширина лінії менше 1 еВ.

Для ефективної генерації рентгенівського випромінювання необхідні електрони з енергією на порядок вище енергії збудження флуоресцентного випромінювання. У більшості випадків достатнім можна вважати прискорувальний потенціал 15 кВ, і максимальний струм, який може витримати джерело: потік фотонів пропорційний цьому струму. До того ж, необхідно врахувати, що розміри джерела фотонів повинні бути якомога менше, тому щоб він був розташований якомога ближче до зразка.

Для поліпшення енергетичного розділення і відношення сигнал/фон, в джерелі фотонів використовують монохроматор. Монохроматор дає можливість також позбутися сателітних паразитних ліній первинного рентгенівського випромінювання і значно зменшити розмір аналізованої плями. У сучасних приладах він досягає 10 мкм. З іншого боку, це приводить до зниження ефективності, тому що отриманий в цьому випадку потік рент-

генівських квантів при однаковій потужності буде значно менше потоку немонохроматизованого джерела. Як монохроматор використовують селекцію енергії пучка під час дифракції на кристалі. На рис. 2.6 показана схема монохроматизації первинного випромінювання рентгенівської трубки з використанням кристала-аналізатора (а), і вид спектра 2р-сірки без монохроматора і з монохроматором (б). Номерами на рис. 2.6 (а) позначені: 1 – джерело випромінювання; 2 – кристал-аналізатор; 3 – фокальна площа; 4 – зразок; 5 – аналізатор енергії.

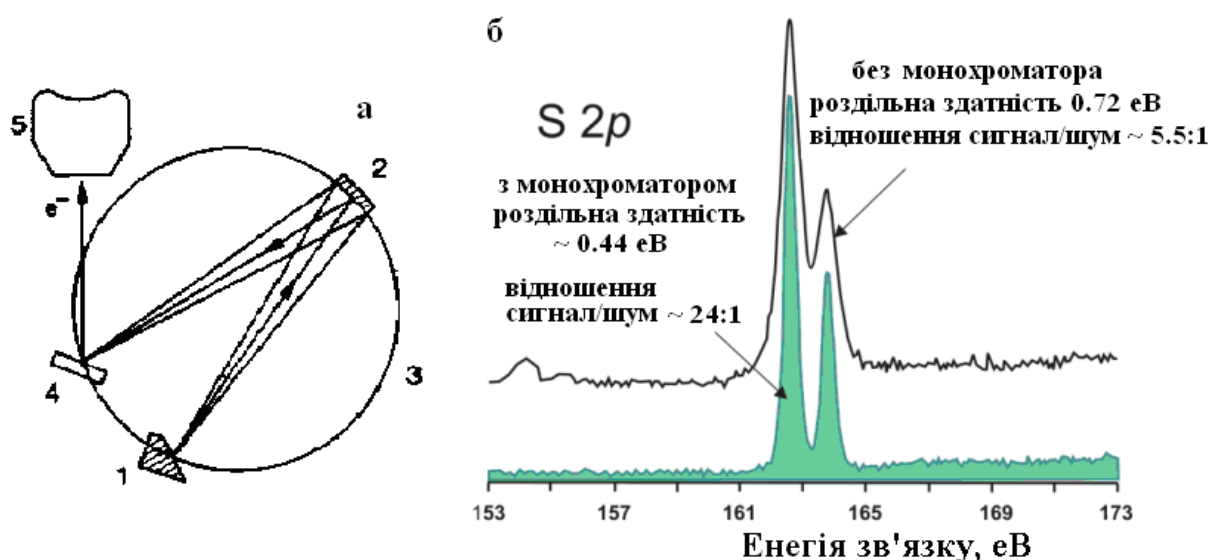


Рис. 2.6 Схема рентгенівського монохроматора (а); РФЕ-спектри сірки 2р, отримані без монохроматора і з монохроматором (б)

Для ультрафіолетової фотоелектронної спектроскопії використовують газорозрядну гелієву лампу, яка генерує випромінювання з енергією 21.2 та 48.8 eV [2]. Використовують також резонансні джерела (ртутні лампи) з енергією 14-16 eV. Цих енергій для дослідження щільності станів валентної зони більшості твердих тіл досить. Інтенсивність ліній цих джерел висока, а ширини ліній малі. Істотним недоліком УФЕС є те, що вона не дає можливості проводити хімічний аналіз поверхні і аналізувати внутрішні електронні рівні атомів елементів. Її використовують тільки для вивчення електронних конфігурацій у валентних оболонках атомів і валентних зон

твердих кристалічних тіл – напівпровідників, діелектриків, металів та ін. Слід відзначити, що найбільш досконале джерело рентгенівського випромінювання – гальмівне синхротронне випромінювання (СВ). Цей тип джерел універсальний. Він уможливорює формування рентгенівських квантів з енергією в діапазоні від нуля до кілоелектронвольт із дуже високим енергетичним розрізненням (менше 0.1 eV) і високою інтенсивністю рентгенівського пучка. За таких умов реалізуються переваги як УФЕС-, так і РФЕС-методів. Відносний недолік СВ – його дорожнеча, територіальна локалізація та обмеження за часом проведення експерименту.

У переважній більшості фотоелектронних спектрометрів як детектори фотоелектронів використовують каналний електронний помножувач. Він складається з тонкої трубки з напівпровідного скла, уздовж якої прикладають різницю потенціалів 2-4 кВ. Зіткнення електронів зі стінкою трубки породжує генерацію вторинних електронів, які при прискоренні і відхиленні їх прикладеним полем відчують багаторазові зіткнення з поверхнею і викликають каскад вторинних електронів. Вторинні електрони збираються на виході з трубки [30]. Прискорювачі виготовляють у вигляді закрученої спіраллю трубки. У приладі може бути встановлено кілька помножувачів. Вихідний сигнал помножувача – послідовність імпульсів, що надходять на підсилювач, а потім в багатоканальний аналізатор і комп'ютер, що керує процесом.

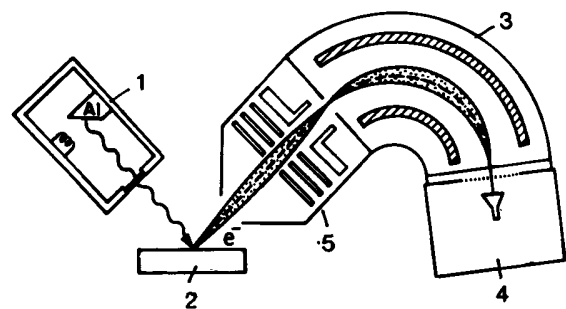
### **2.3.2 Електронні спектрометри**

Енергія фотоелектронів, що вилетіли, визначається за їх відхиленням в електростатичному або електромагнітному полях. У лабораторних умовах застосовують електростатичні аналізатори. Це основна частина приладу.

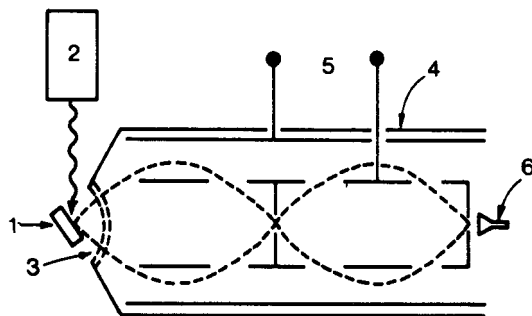
Існують два основних типи аналізаторів [1-5]: аналізатор типу цилінд-

ричного дзеркала (АЦД, ЦДА,) і концентричний напівсферичний аналізатор (ПСА). В обох типах електрони диспергують за енергіями під дією відхилювального електростатичного поля таким чином, що при заданому значенні поля вимірюються енергії, що лежать у вузькому інтервалі. Аналізатори працюють у двох основних режимах: відхилення і відображення (дзеркало). В аналізаторах відхилювального типу електрони рухаються уздовж еквіпотенційних поверхневих ліній, а в аналізаторах дзеркального типу – поперек еквіпотенціалів.

Аналізатор відхилювального типу схематично показаний на рис. 2.7. Цифрами на цьому рисунку позначені такі частини спектрометра: 1–рентгенівська трубка; 2–досліджуваний зразок; 3–аналізатор енергій; 4–детектор електронів; 5–електронно-оптична система. В цьому типі аналізатора електрони проходять через нього. Потенціал прикладають між двома концентричними секторами, і електрони



**Рис. 2.7 Аналізатор відхилювального типу**



**Рис. 2.8 Аналізатор дзеркального типу**

пластин, і досягають детектора. У циліндричному дзеркальному аналізаторі використовують вхідну і вихідну кутову колімацію, і спектрометр дає циліндричну симетрію, а відхилення викликається різницею потенціалів між внутрішнім і зовнішнім циліндрами. Сферично уповільнюючі сітки використовують для сканування спект-

ра. Аналізатор працює з постійною енергією пропускання. Цифрами на рис. 2.7 позначені: 1 – зразок; 2 – рентгенівська трубка; 3 – уповільнювальні сітки; 4 – магнітний захист; 5 – управління аналізатором; 6 – детектор.

У загальному випадку для аналізу за енергіями електронів, що вилітають, використовують чотири найбільш поширені методи [1]. Вони показані на рис. 2.9, де (а) – магнітний спектрометр з подвійним фокусуванням, в якому поле  $H(r)$  змінюється пропорційно  $\sqrt{r}$  – радіуса траєкторії електрона; (b) – електростатичний енергоаналізатор з затримуючим потенціалом –  $V$  для регулювання кінетичної енергії електронів, що потрапляють в детектор; (с) – електростатичний аналізатор циліндричне дзеркало (АЦД), який управляє потенціалами на зовнішньому і внутрішньому циліндрах так, щоб в детектор потрапляли електрони певної кінетичної енергії; (d) – електростатичний напівсферичний концентричний аналізатор (НКА). Електрони, які вилетіли з поверхні зразка, фокусуються на входній апертурі І аналізатора. Для конкретного співвідношення потенціалів на внутрішньому і зовнішньому циліндрах на зовнішній апертурі О фокусуються електрони лише із заданою кінетичною енергією. Більш докладний опис можна знайти в [89].

Двома важливими характеристиками енергоаналізатора є його енергетична роздільна здатність  $p$  і тілесний кут  $\Omega$ , в якому він бере електрони. Розділення визначається шириною щілини і геометричними факторами конструкції приладу. Воно пов'язане з енергією  $E$  і її розкидом для електронів, які пройшли через енергоаналізатор:

$$p = \frac{E}{\Delta E_A}. \quad (2.4)$$

Чутливість аналізатора визначається тілесним кутом  $\Omega/2\pi$ , тому що  $2\pi$  є повний тілесний кут для розсіяння назад. Збільшення чутливості можна

досягти тільки за рахунок зменшення роздільної здатності. Обидві характеристики – розділення і чутливість – наведені на рис. 2.9 для кожного типу аналізатора.

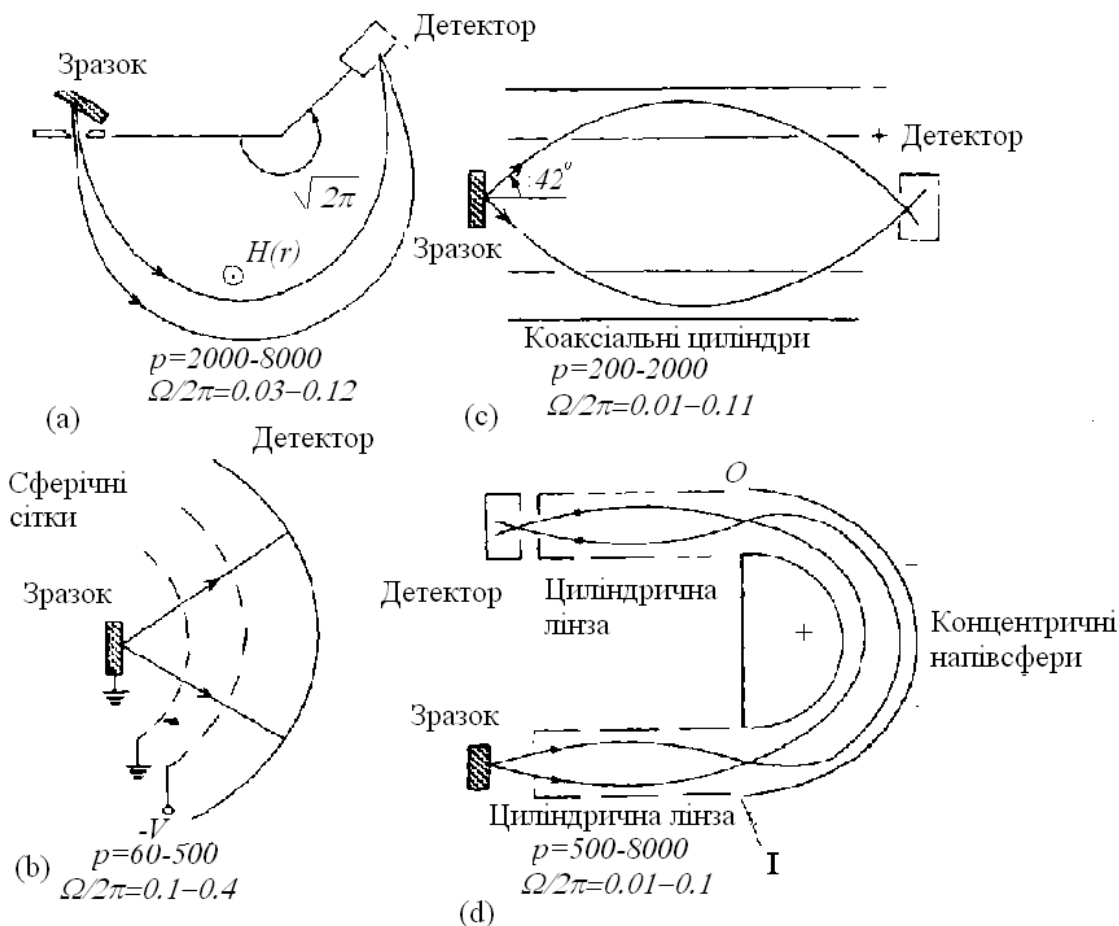


Рис. 2.9 Основні методи енергетичного аналізу фотоелектронів

## 2.4 Вторинна структура спектрів

Класичний спектр фотоелектронів, збуджених рентгенівським випромінюванням Mg  $K_{\alpha}$  - лінії ( $E = 1.25$  keV) при опроміненні проби Ni також, як показаний на рис. 2.3 РФЕ-спектр Nb, демонструє наявність типових гострих ліній і розтягнутих хвостів в дозволеному діапазоні енергій (рис. 2.10). Гострі лінії притаманні електронам, що залишають тверде тіло без процесів втрати енергії. Хвости з боку більшої енергії зв'язку відповідають елек-



тронам, які втерпіли не пружне розсіювання і втрату енергії на шляху із зразка. Тому такі електрони вилітають з меншою кінетичною енергією. Вакансії утворюються в L, M-оболонках нікелю. Чітко видно лінії 2s, 2p, 3s, 3p. Фотоемісія з p, d, f - станів з ненульовим кутовим моментом дає спін-орбітальні дублети  $2p_{1/2} - 2p_{3/2}$ .

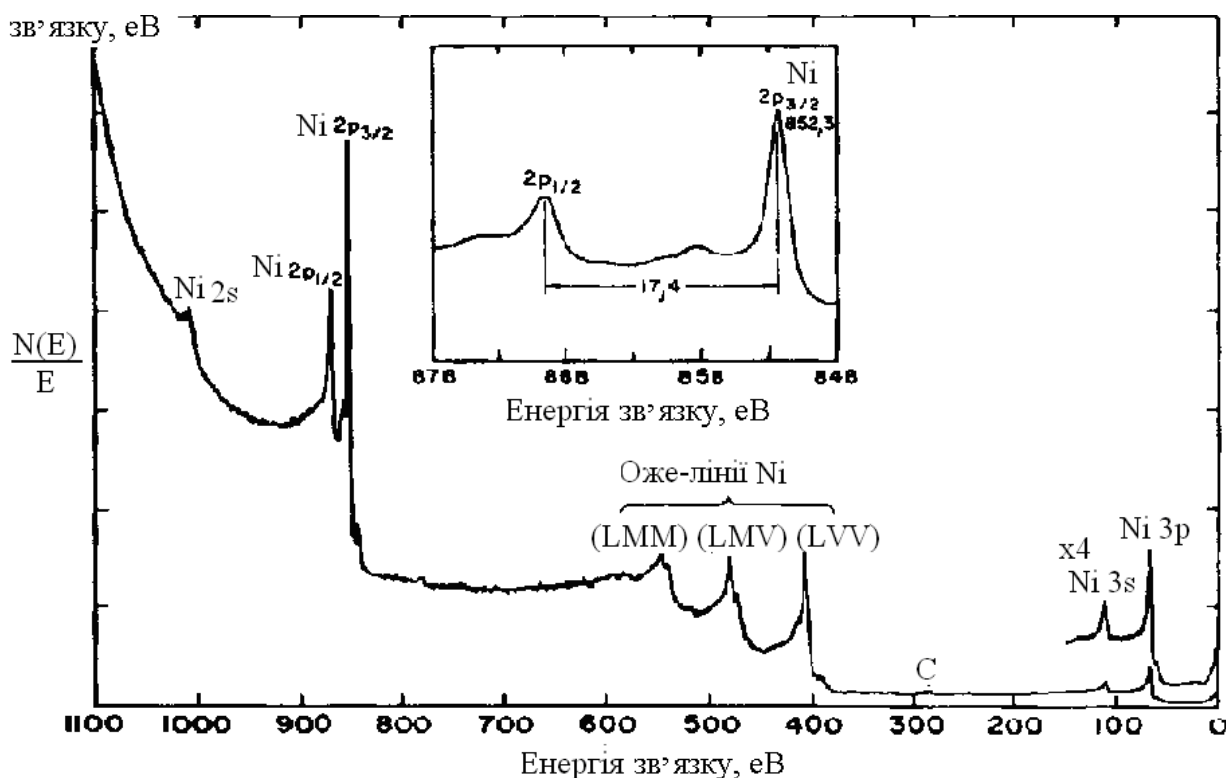


Рис. 2.10 РФЕ-спектр електронів нікелю

Поряд з основними лініями, в спектрі випущених фотоелектронів присутні додаткові (сателітні) лінії з боку менших кінетичних енергій, що характеризують збуджені стани системи. Оскільки енергія зв'язку є різниця повної енергії в початковому і кінцевому стані, з якого був видалений один електрон, енергія зв'язку відрізняється від того значення, яке розраховується, коли всі орбіталі зайняті.

**Помилкові піки низької інтенсивності** обумовлені двома причинами:

1) немоноенергетичним первинним рентгенівським випромінюванням і, як

наслідок, присутністю в джерелі ліній **сателітів** низької інтенсивності, та 2) наявністю **духів** коли в аноді рентгенівської трубки є домішкові елементи. Духи можуть виникати також в результаті бомбардування вторинними електронами віконця трубки. Причиною можуть бути також тонкі окисні плівки на поверхні анодів [3].

**Мультиплетне розщеплення** остівних рівнів з'являється в спектрі при наявності неспарених валентних електронів і обумовлене обмінною взаємодією між початковим наявним неспареним валентним електроном і залишеним після фотоіонізації неспареним остівним електроном атома. Мультиплетне розщеплення спостерігається не усіх елементах і є наслідком процесу фотоіонізації (тому що спочатку, до вимірювання, електронні рівні не розщеплені). Розщеплення має більш складну структуру (можуть спостерігатися не тільки дублети, але і **триплети**, і **мультиплети**, звідси і назва). Детально утворення мультиплетних розщеплень описано в [3].

**Сателіти струсу, струшування і несиметрія спектрів.** Процес фотоіонізації при видаленні остівного електрона приводить до збільшення ефективного заряду ядра. Це збурення є причиною перебудови валентних електронів, виникає так звана релаксація, що може привести до збудження одного з електронів на більш високий рівень («струс»). Енергія, що витрачається на такі електронні збудження, відбирається у валентного фотоелектрона, що зменшує його кінетичну енергію на величину збудження  $\Delta E$ . У вимірюваному діапазоні поряд з основною лінією РФЕ буде спостерігатися сателіт з боку великих значень енергії зв'язку (менших кінетичних енергій), на відстані  $\Delta E$ . Це і є лінії **сателітів** струсу (shake-up satellites).

В процесі іонізації, коли під час збудження електрон переходить із зв'язаного стану в атомі у вільний стан безперервного спектра, кінцевим станом є стан іона з вакансіями на валентних і остівних рівнях. Процес такого електронного збудження називають «**струшуванням**» електрона

(shake-off), а спектри сателітів, що виникають – сателітами струшування. Сателіти струшування є більш розмитими, ніж сателіти струсу [3].

**Несиметрія спектрів** характерна для металів, що мають розподіл незаповнених одноелектронних рівнів вище енергії Фермі, які можуть брати участь в явищах типу «струсу» у процесі емісії остівного електрона. Замість дискретних сателітів в цьому випадку в області низьких кінетичних енергій основного піку остівний рівень матиме хвіст.

Результуючий ефект всіх непружних процесів розрахувати складно. Вторинна структура РФЕ-спектрів значно ускладнює вид самих спектрів.

## 2.5 Хімічні зрушення

З робіт К. Зігбана [90] відомо про хімічні зрушення у процесі переходу від одного хімічного з'єднання до іншого. Величина зрушення може досягати декількох електрон-вольт, що вище точності методу у визначенні положення остівних рівнів (0.05 еВ в сучасних спектрометрах). Тому для більшості хімічних з'єднань РФЕС є ефективним методом вивчення типу хімічного зв'язку. Хімічне зрушення електронного стану конкретного атома в різних з'єднаннях може визначатися різним станом окиснення, молекулярною відмінністю найближчого оточення, відмінністю в місці розташування в решітці та ін. Фізичну причину хімічних зрушень можна ілюструвати простою моделлю, моделлю зарядового потенціалу [3]. Використовуючи цю модель, можна розрахувати різницю в енергіях зв'язку (хімічне зрушення) остівних рівнів атома одного сорту в різних з'єднаннях А і В:

$$\Delta E_b(A,B) = k(Q^A - Q^B) + (V^A - V^B) - (E_{rel}^A - E_{rel}^B), \quad (2.5)$$

де  $Q$  – заряд на атомі (іоні) щодо нейтрального атома;

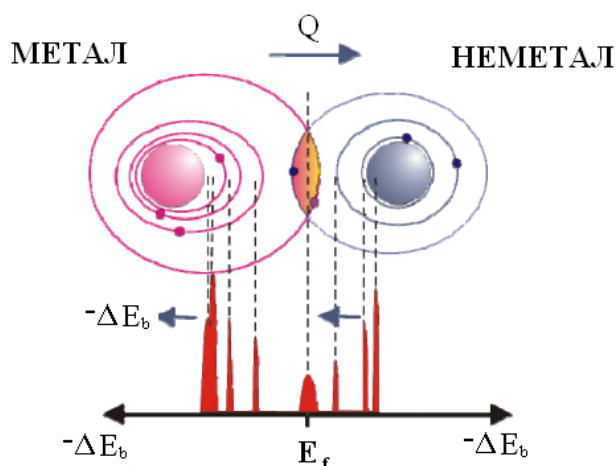
$V$  – потенціал Маделунга, що визначає вплив найближчого оточення на

спектр електрона, крім електронів і ядра власного атома;

$E_{\text{rel}}$  – енергія релаксації (внутрішня і зовнішня), викликана поляризаційним впливом остівних і валентних дірок на навколишні електрони. Перший доданок в (2.5) показує, що збільшення енергії зв'язку пов'язане зі зменшенням щільності валентних електронів. Отже, будь-яка зміна хімічного оточення елемента впливатиме на просторовий перерозподіл заряду валентних електронів і викликати зміну потенціалу.

Розглянемо найпростіший приклад молекули з двох атомів: металу і неметалу, що утворюють хімічний зв'язок. Зв'язок формується за рахунок перенесення зовнішніх електронів з атома металу на пусті незаповнені стани неметалу. У разі металу втрата зовнішніх електронів приводить до сильнішого енергетичного зв'язування електронів, що залишилися з позитивним ядром. Тому у РФЕ-спектрах внутрішніх електронних станів спостерігається хімічне зрушення в бік великих енергій зв'язку. Це зрушення тим більше, чим вище ступінь окиснення металу. Для неметалу, навпаки, поява додаткових електронів на зовнішніх оболонках приводить до ослаблення зв'язку внутрішніх електронів з ядром і спостерігається спектральне зміщення цих станів в сторону менших енергій зв'язку. Величина  $\Delta E_b$  визначається також числом електронів, які перейшли з металу на неметал.

На рис. 2.11 показана схема переносу заряду з атома металу на атом неметалу і створення зміщення в РФЕ-спектрах внутрішніх електронів. Як



**Рис. 2.11** Схема переносу заряду з атома металу на атом неметалу і утворення хімічного зрушення в спектрах внутрішніх електронів

точка відліку енергій взятий рівень Фермі ( $\Delta E_b = 0$ ) на умовній межі між атомами, в протилежні сторони спрямовані від'ємні енергії зв'язку внутрішніх електронних станів двох атомів. В цьому випадку  $\Delta E_b$  електронних рівнів спрямований протилежно вектору переносу  $Q$  [2].

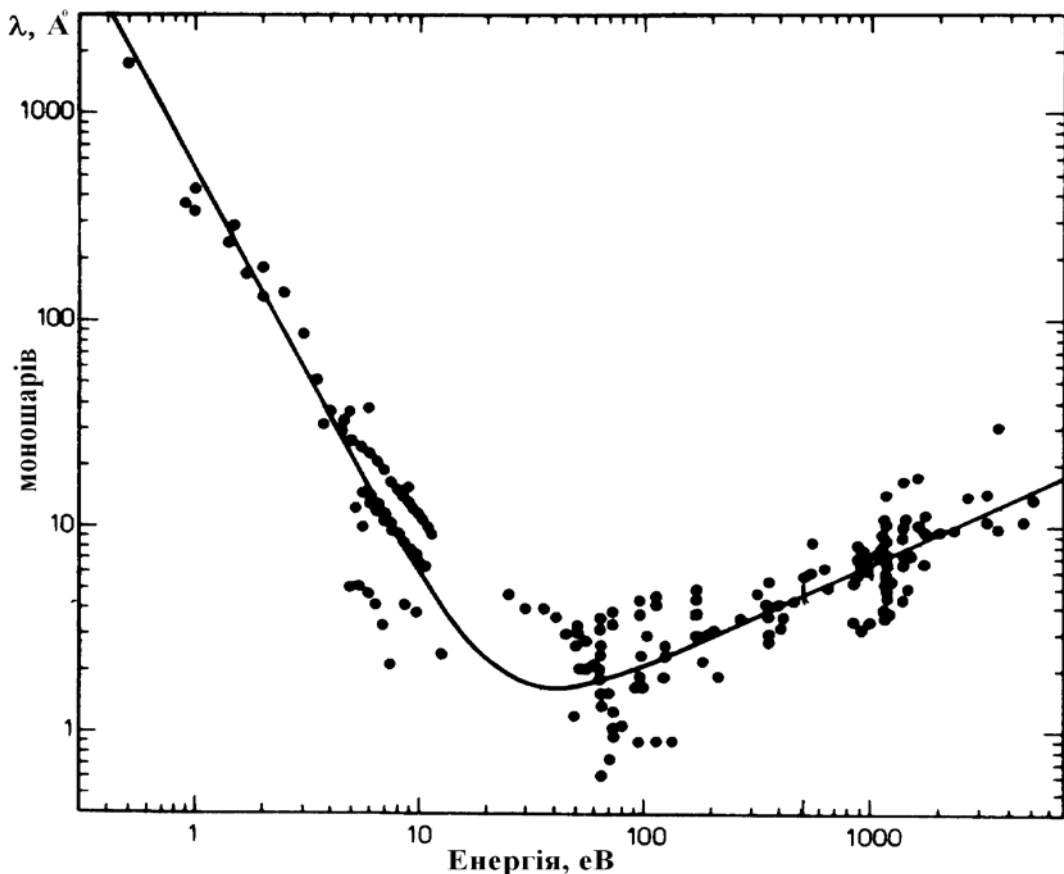
Для оцінки хімічних зрушень зручно використовувати квантово-механічні розрахунки з пакетом програм Gaussian-03 в рамках моделі малих кластерів.

## 2.6 Глибина виходу

Характеристичне збудливе рентгенівське випромінювання іонізує внутрішні рівні атомів на досить великій глибині. На поверхню виходять електрони з тонкого приповерхневого шару, який визначається довжиною вільного пробігу в матеріалі, що вивчається. Кінетична енергія електрона, який проходить через тверде тіло і вилітає в діапазоні 5-2000 еВ, втрачається, як було зазначено вище, при розсіюванні на плазмонах, одночасткових електронних збудженнях, у тому числі валентних електронів, і також витрачається на іонізацію остівних електронів атома.

Залежність середньої довжини вільного пробігу від енергії наведено на рис. 2.12, побудованому за експериментальними даними [2, 30]. Втрати, пов'язані з розсіюванням на фононах, не перевищують 0.01 еВ; розсіянням на плазмонах втрачається 5-25 еВ; втрати, зумовлені народженням одночасткових електронних збуджень, складають до 10 еВ, а на збудження фотоелектрона остівних електронів втрачається 10-1000 еВ. Однак, втрати на збудження фотонів на 4-5 порядків менше кінетичної енергії фотоелектронів і не можуть дати суттєвий внесок в довжину вільного пробігу, а переріз збудження остівних електронів на два порядки менше перерізу збудження

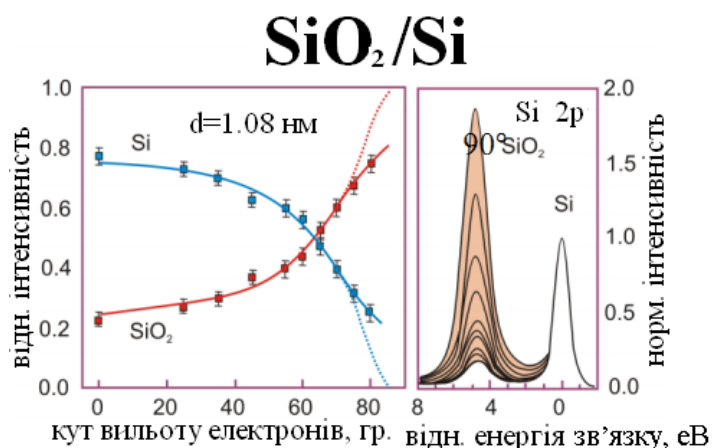
плазмонів і валентних електронів. Отже, найбільший внесок в середню довжину вільного пробігу дають процеси, пов'язані з розсіюванням на плазмонах і одночасткових електронних збудженнях. Мінімум кривої ( $\lambda \sim 5 \text{ \AA}$ ) доводиться на енергію  $\sim 50 \text{ eV}$ , що пояснюється максимальним перерізом плазмонових і одноелектронних збуджень [30].



**Рис. 2.12 Залежність довжини вільного пробігу електронів в твердому тілі від енергії електронів**

З рис. 2.12 виходить, що в діапазоні характерних енергій РФЕС (менш 1500 eV) довжина вільного пробігу становить кілька нанометрів, в інтервалі від 50 до 200 eV – менш 1 нм. Наприклад, для лінії  $\text{Ti } 2p_{3/2}$  з кінетичною енергією  $\sim 800 \text{ eV}$  при збудженні випромінюванням  $\text{Mg } K_{\alpha}$ -лінії довжина вільного пробігу становить  $15\text{--}20 \text{ \AA}$ , тобто 3-4 параметра решітки  $\alpha$ -титану. Значення  $\lambda$  лежать в інтервалі 2–10 атомних шарів, і такі

обставини роблять РФЕС поверхнево-чутливим методом. Фотоелектрони вилітають без втрат і з глибини більше, ніж  $\lambda$ , але при цьому зменшується інтенсивність сигналу РФЕС. Встановлено [2], що приблизно 65 % інтенсивності сигналу формується за рахунок фотоелектронів з шару менш  $\lambda$ , 85 % – товщиною менше  $2\lambda$ , і 95 % – товщиною менше  $3\lambda$ . Звідси виходить, що найбільша глибина виходу складає від  $2\lambda$  до  $3\lambda$ .



**Рис. 2.13** РФЕС поверхні кремнію, покритої плівкою оксиду, при переході до дотичних кутів

ріювати глибину РФЕС-аналізу, а з кутових залежностей відновлювати профіль розподілу елементів в поверхневому шарі. Перевага РФЕС кутового розподілу полягає в здатності реєструвати не тільки атоми різного типу, а й однотипні атоми в нееквівалентних хімічних формах [3]. Наприклад, якщо на поверхні металевого кремнію знаходиться тонкий шар оксиду, то в спектрах, записаних під різними кутами вильоту фотоелектронів, присутні смуги від підкладки і поверхневого оксиду (рис. 2.13). Відношення інтенсивності цих смуг визначається кутом РФЕС-аналізу: в напрямку до нормалі поверхні в спектрах присутні обидві компоненти, при дотичних кутах домінує складова від поверхневого оксиду. Можливості відновлювати профіль розподілу елементів за глибиною з кутових залежностей має важливе практичне значення. Для тонких шарів до 6 нм не всі методи уможливають аналіз таких тонких шарів і визначення в них еле-

Для підвищення чутливості до поверхні вимірювання проводять під деяким кутом до поверхневої нормалі  $\theta$ , і глибина аналізу визначається співвідношенням  $d = 3\lambda \cos\theta$ . Отже, змінюючи кут реєстрації фотоелектронів, можна ва-

ментів в різних хімічних формах за глибиною. На відміну від традиційного іонного профілювання, коли поверхневі шари розпорошуються іонними пучками з наступним проведенням РФЕС-, ЕОС- або ВІМС-аналізу, тут не відбувається руйнування поверхневого шару і немає ефектів селективного розпорошення елементів, які спотворюють профіль [2].

## 2.7 Можливості кількісного аналізу

Корисність РФЕС, як і будь-якого методу аналізу складу, визначається двома факторами: межею виявлення – мінімальною масовою часткою, що визначається, і простотою його використання для кількісних розрахунків.

Інтенсивність РФЕ-спектрів остівних електронних рівнів змінюється з переходом від одних електронних станів до інших, як видно з оглядового спектра ніобію (див. рис. 2.3). Це можна пов'язати з відмінністю в перерізі фотоіонізації електронів різних оболонок під дією рентгенівського випромінювання. Інтенсивність конкретної лінії залежить від ряду факторів: перерізу фотоефекту  $\sigma$ , глибини виходу електронів  $\lambda$ , чутливості спектрометра, якості поверхні та ін. факторів. У загальному випадку гомогенного за складом зразка інтенсивність РФЕС-сигналу можна записати в такий спосіб [2]:

$$I = N\sigma DJL\lambda AT, \quad (2.6)$$

де  $N$  – число атомів в  $1 \text{ см}^3$ ;  $J$  – потік первинного рентгенівського випромінювання;  $\sigma$  – переріз фотоіонізації відповідного рівня;  $D$  – ефективність детектора;  $L$  – орбітальний симетричний фактор;  $\lambda$  – довжина вільного пробігу;  $A$  – площа, що аналізується,  $\text{см}^2$ ;  $T$  – приладова функція.

Кількісний аналіз елементів на поверхні, як правило, є досить складним завданням для будь-якого виду електронної спектроскопії, за винятком випадків рівномірного розподілу елементів на поверхні або в об'ємі. Способи



кількісного аналізу за спектрами РФЕС детально розглянуті в [3]. Будемо вважати, що характеристичне рентгенівське випромінювання проникає в тверде тіло на багато мікрон в глибину і іонізує внутрішній рівень  $x$  атома на всій глибині проникнення, електрони остова, що викидаються, рухаються крізь речовину досліджуваного зразка і імітуються з його поверхні, втрачаючи деяку енергію. Інтенсивність спектральної лінії формують тільки ті електрони, які виникли на глибині  $\lambda_M(E_{Ax})\cos\theta$  від поверхні, де  $\lambda_M(E_{Ax})\cos\theta$  – середня довжина вільного пробігу РФЕС-електронів з енергією  $E_{Ax}$ , імітованих з рівня  $x$  елемента  $A$ , що визначаються і знаходяться в матриці  $M$ ,  $\theta$  – кут емісії електронів щодо нормалі до поверхні. Залежність  $\lambda_M(E_{Ax})$  показана на рис. 2.12. Струм емітованих електронів в цьому випадку можна записати так:

$$I_A = \sigma_A(h\nu)D(E_A) \int_{\gamma=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} L_A(\gamma) \int_{y=-\infty}^{\infty} \int_{x=-\infty}^{\infty} I_0(x,y)T(x,y,\gamma,\varphi,E_A) \times \\ \times \int_{x=0}^{\infty} N_A(x,y,z) \exp[-z/\lambda_M(E_M)\cos\theta] dx dy dz d\varphi d\gamma . \quad (2.7)$$

Тут  $\sigma_A(x,y)$  – переріз фотоіонізації внутрішньої оболонки атома  $A$  фотонами енергії  $h\nu$ ;  $D(E_A)$  – ефективність детектування кожного електрона, що пройшов через спектрометр;  $\gamma, \varphi, x, y, z$  – геометричні параметри реєстрації;  $L_A(\gamma)$  – кутова асиметрія інтенсивності фотоемісії кожного атома;  $I_0(x,y)$  – інтенсивність характеристичної лінії потоку рентгенівського випромінювання в точці  $x, y$  зразка;  $T(x,y,z,\gamma,\varphi,E_a)$  – коефіцієнт пропускання аналізатора;  $N_A(x,y,z)$  – атомна щільність атомів  $A$  в точці  $x, y, z$ .

Безпосередньо цим виразом не користуються для виконання кількісного аналізу. Для однорідного матеріалу інтеграл за змінною  $z$ ,  $(dz)$  зводиться до  $N_A \lambda_M(E_M)\cos\theta$ . Якщо є стандартний спектр  $I_A^\infty$  чистого елемента, отри-

маний на тому ж зразку, то вираз (2.7) спрощується:

$$\frac{I_A/I_A^\infty}{I_B/I_B^\infty} = \left[ \frac{\lambda_{AB}(E_A)\lambda_B(E_B)}{\lambda_{AB}(E_B)\lambda_A(E_A)} \right] \left( \frac{R_B^\infty}{R_A^\infty} \right) \left( \frac{N_A N_B^\infty}{N_A^\infty N_A} \right), \quad (2.8)$$

де  $\lambda_{AB}$  – середня довжина вільного пробігу електронів в металі;  $R_A^\infty$ ,  $R_B^\infty$  – коефіцієнти інтенсивності емісії з поверхні як функції чистоти поверхні;  $N_A^\infty$ ,  $N_B^\infty$  – атомна щільність для чистих стандартних зразків.

Інтенсивність РФЕС-сигналу визначається площею під відповідним піком і точність її оцінки залежить від правильного обчислення фону. Найбільш простий спосіб його розрахунку – проведення лінії між обраними точками спектру. При аналізі складних спектрів використовують віднімання нелінійного фону методом Ширлі [2, 3].

Отже, методи РФЕС можуть бути використані для визначення типів атомів на поверхні або порівняння експериментально спостережуваних ліній з розрахованими енергіями зв'язку остівних рівнів, або їх порівнянням з експериментальними спектрами еталонних зразків. Цим методом (РФЕС, УФЕС) можна отримати інформацію щодо хімічних зв'язків між атомами і молекулами на поверхні, якщо дослідити зміну форми фотоелектронних спектрів валентної смуги. Те ж саме можна простежити, вивчаючи інформацію щодо зміни енергії остівних рівнів (хім. зрушення) при зміні оточення атомів.

## 2.8 Застосування в дослідженні матеріалів

Можливості методу РФЕС широкі – від фундаментальних досліджень до лабораторних аналізів. Метод придатний для дослідження поверхні органічних, неорганічних матеріалів, дослідження процесів каталізу, дослідження корозії [3, 4, 7]. РФЕС застосовують для дослідження процесів адге-

зії [7, 30], реакцій на поверхні полімерів [3, 7, 30], утворення і зростання окисних плівок на поверхні [7], адсорбції газів [4, 30], сегрегації на межах зерен [3, 4, 7], використовують для вивчення профілів розподілу елементів за глибиною з застосуванням іонного травлення [3, 7].

Описана методика проведення кількісного хімічного аналізу методом РФЕС разом з іонним профілюванням структур з нанометровими шарами [79]. Наведені приклади аналізу складу наноструктур на основі оксиду кремнію і спінтронних систем на основі арсеніду галію. Автор [80] застосував метод РФЕС для аналізу поверхневих і міжфазних шарів у полімерних матеріалах. Актуальність використання РФЕС для розробки полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) нового покоління обумовлена тим, що властивості і хімічну будову міжфазного шару, який утворюється на межі розділу армувального наповнювача і зв'язувального, визначають його експлуатаційні характеристики. РФЕС є цінним методом дослідження процесів модифікації поверхні полімерів. Іще одне важливе завдання РФЕС матеріалів – детектування наночарів забруднень на поверхні, які можуть зробити істотний вплив на адгезійні, фрикційні та інші властивості.

Розглянуті експериментальні підходи до дослідження поверхні речовини з високим тиском пари методом РФЕС: диференціальна відкачка, швидке заморожування рідин, контрольована адсорбція/конденсація з газової фази і ліофільна сумка [81]. Описано новий метод швидкого заморожування вологих паст, отриманих центрифугуванням суспензій. В останньому випадку РФЕС уможлиблює визначити точку нульового заряду досліджуваної поверхні, оцінити товщину і потенціал подвійного електричного шару, а також отримати важливу інформацію щодо хімічних процесів на межі поділу тверде тіло – розчин.

Методом РФЕС детально вивчена структура спектрів зовнішніх і внутрішніх електронів атомів заліза (спектри 2p, 3p, 3s, 3d-рівнів) і фосфору

(3s, 3p) у монофосфіді FeP [82]. На підставі аналізу енергій зв'язку електронів, а також параметрів, що характеризують структуру експериментальних спектрів, зроблено висновок про те, що в FeP катіони стабілізуються в стані з проміжним значенням сумарного спіна ( $IS, S = 3/2$ ). Встановлено діапазон значень внутрішньоатомних параметрів ( $10Dq, J_H$ ), в яких урахування високого ступеня ковалентності зв'язків Fe-P може приводити до стабілізації кластерів  $(FeP_6)^{15-}$  в IS-стані. Вимірювання РФЕ-спектрів зразка проводили в вакуумі  $5 \cdot 10^{-7}$  Па на спектрометрі Krafos Axis Ultra DLD з первинним рентгенівським випромінюванням  $Al K_{\alpha}$ -лінії. Експериментальні спектри виявили компоненти домішкової фази  $FePO_4$  на поверхні частинок FeP. Область аналізу становила  $300 \times 700$  мкм<sup>2</sup>.

Авторами [83] представлені результати дослідження з використанням РФЕС нанорозмірних плівок  $TiN_xO_y$  товщиною  $\sim 5$  нм, отриманих на кремнії методом слабострумного іонно-променевого запилення. Показана можливість використання РФЕС з кутовим розділенням для визначення товщини і суцільності отриманих ультратонких плівок. Детально показано вплив температури підкладки під час іонно-променевого синтезу і температурного відпалу на хімічний стан і дифузійні властивості структур Ti-O-N/Si. Під час вимірів вакуум в камері становив  $5 \cdot 10^{-10}$  мбар. Спектри РФЕС отриманих плівок реєстрували під дією первинного рентгенівського випромінювання  $Mg K_{\alpha}$ -лінії.

### Питання для самоконтролю

1. Що таке метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії? Які фізичні процеси лежать в основі методу? Чим відрізняється види фотоелектронної спектроскопії?

лектронної спектроскопії?

2. Як виникає емісія фотоелектронів з досліджуваного матеріалу? Що таке енергія зв'язку? С чого складається кінетична енергія фотоелектрона?

3. Чому можна ідентифікувати досліджувані елементи за допомогою фотоелектронних спектрів? Як позначаються РФЕ-спектри?

4. Назвіть необхідні умови існування спін-орбітального розщеплення. Який вигляд має при цьому спектр фотоелектронів?

5. Чому для збудження фотоелектронів використовують рентгенівські трубки з м'яким рентгенівським випромінюванням? Назвіть критерії вибору матеріалу анода джерела рентгенівського випромінювання. Крім рентгенівських трубок, які ще джерела використовують для збудження фотоелектронів?

6. Що таке монохроматор і які можливості дає його застосування?

7. Назвіть існуючі типи аналізаторів енергії фотоелектронів, що вилетіли, та опишіть принципи їх роботи. Укажіть основні вузли приладів та їх призначення. Назвіть основні характеристики аналізаторів.

8. Що таке вторинна структура РФЕ-спектрів? Які ефекти обумовлюють її існування? Які сателіти спостерігаються в РФЕ-спектрах? Чим відрізняються спін-орбітальне і мультиплетне розщеплення? Поясніть причину асиметрії спектрів.

9. Поясніть фізичну картину виникнення хімічного зсуву.

10. Що таке глибина виходу фотоелектронів. Як залежить довжина вільного пробігу електрона в твердому тілі від його кінетичної енергії? Поясніть плазмонний механізм формування довжини вільного пробігу фотоелектронів. Який режим роботи використовують для збільшення чутливості до поверхні?

11. Чому можна полягати, що метод РФЕС є поверхнево чутливим?

12. Що є основою кількісного аналізу складу поверхні?

## РОЗДІЛ III

### ЕЛЕКТРОННА ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПІЯ

Основою оже-електронної спектроскопії є процес іонізації внутрішніх атомних рівнів первинним електронним пучком, безвипромінювальний оже-перехід і вихід оже-електронів у вакуум з подальшою їх реєстрацією в електронному спектрометрі.

Оже-ефект був відкритий в 1925 році П'єром Оже (P. Auger) [8]. Метод дослідження, в якому збуджувані електронним пучком оже-електрони використовують для ідентифікації домішок на поверхні, був запропонований в 1953 р. Лендгром [7]. Широко цей метод почав використовуватися після того, як в 1967 р. Вебер і Періа продемонстрували його можливості, використавши як оже-електронні спектрометри стандартну апаратуру для методу дифракції повільних електронів (ДПЕ). Оже-електрони можуть збуджуватися рентгенівським випромінюванням, іонами, але найбільш широко використовується збудження електронами. Переріз пружної іонізації електронним ударом в більшості випадків значно перевищує переріз фотоефекту. Крім того, потік електронів можна сфокусувати, а їх інтенсивність на кілька порядків вище інтенсивності рентгенівського збуджувального випромінювання. У подальшому викладі передбачається саме такий процес утворення оже-електронів – збудження потоком електронів.

#### 3.1 Оже-спектри

Ідентифікація атомів за допомогою спектроскопії остівних рівнів заснована на значеннях енергії зв'язку електрона. В оже-електронній спектроскопії енергія електрона, що вилітає, визначається різницею енергій зв'язку, що супроводжує зняття збудження атома при

перерозподілі його електронних оболонок і випускання оже-електронів з характеристичними енергіями.

Розглянемо процес іонізації атома електронним ударом. Електрон, що падає з великою енергією, достатньою для іонізації будь-якого внутрішнього рівня атома, вибиває з цього рівня електрон. Вакансія, що утворюється, негайно заповнюється іншим електроном (перехід  $L_1 \rightarrow K$ , рис. 3.1).

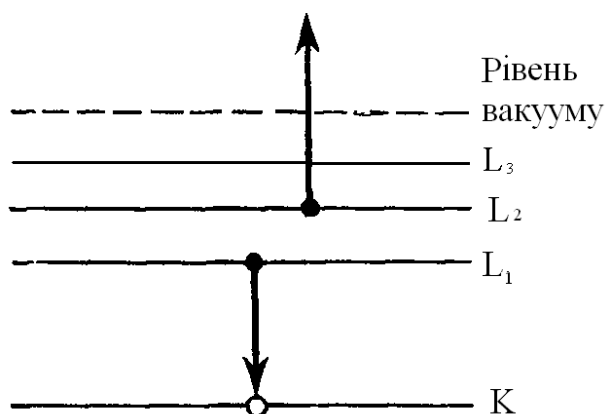


Рис. 3.1 Перехід електрона  $L_1 \rightarrow K$

Енергія  $E_K - E_{L_1}$  при такому переході може звільнитися у вигляді характеристичного рентгенівського випромінювання, що є основою рентгенівської флуоресцентної спектроскопії, або передаватися іншому електрону, наприклад, такому, що знаходиться на рівні  $L_2$ .

Цей електрон виходить у вакуум і реєструється, як оже-електрон. Розглянений процес називають оже-переходом  $KL_1L_2$ . В результаті безвипромінювальних оже-процесів зняття збудження, атом залишається в кінцевому стані з двома вакансіями (або дірками). Може бути декілька подібних переходів. Переходи типу KLL мають шість кінцевих станів, які реалізуються з різними не нульовими ймовірностями:  $KL_1L_1$ ,  $KL_1L_2$ ,  $KL_1L_3$ ,  $KL_2L_3$ ,  $KL_2L_2$ ,  $KL_3L_3$ . Енергія оже-електрона в цьому процесі є характеристикою матеріалу мішені, але не енергії пучка, що падає. Якщо одна з вакансій кінцевого стану знаходиться в тій же самій оболонці, що і первинна вакансія (але в різних підоболонках), такий перехід називають переходом Костера–Кроніга. Цей перехід має велике значення, оскільки швидкості переходів Костера–Кроніга перевищують швидкості звичайних оже-процесів, що впливає на відносні інтенсивності оже-ліній.

Найбільш ймовірні переходи – це переходи типу KLL, LMM. Отже, вірогідність переходів Костера–Кроніга значно перевищують ймовірності звичайних переходів. Схематично оже- і переходи Костера–Кроніга показані на рис. 3.2.

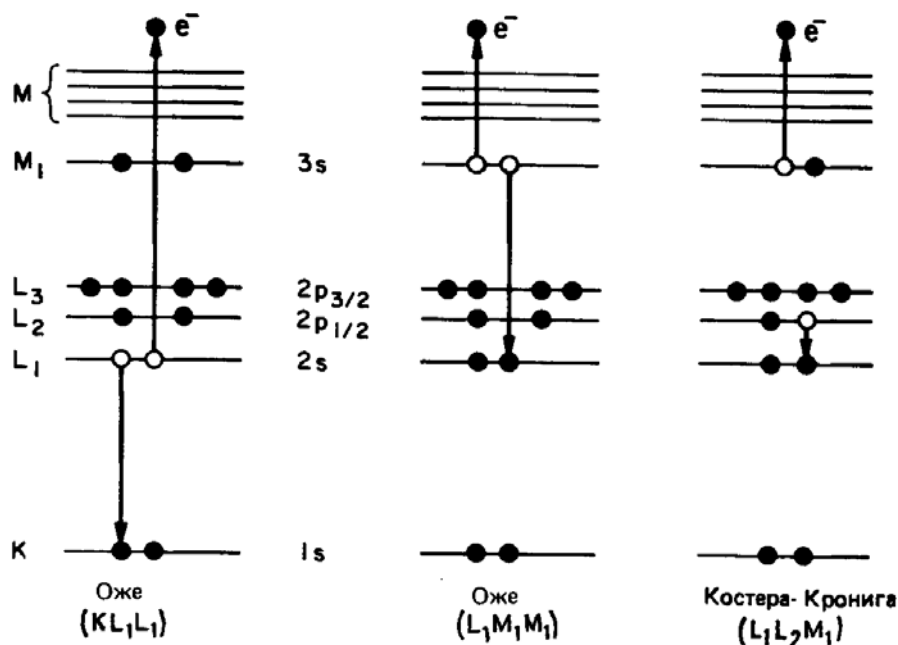


Рис. 3.2 Двохелектронні процеси зняття збудження: переходи Оже і переходи Костера–Кроніга

Система позначень для переходів така: в неї входять оболонки, які беруть участь в процесі, і кінцевий стан атома. Наприклад: K – початок процесу, LL – кінець; K – первинна вакансія під дією потоку електронів, що падає;  $L_1L_2$  – дві вакансії. Спектри оже-переходів, в яких беруть участь найвіддаленіші орбіталі, а також валентна зона твердого тіла, мають ширину, в два рази перевищуючу ширину валентної зони.

Для оже-процесу необхідно два енергетичних рівня і три електрона. Тому в атомах водню і гелію оже-електрони виникнути не можуть, також, як і для атома літію, що має на зовнішній оболонці один електрон. Проте, в твердому тілі валентні електрони усупільнено, а тому можливі переходи типу KVV (V – валентна зона) за участю валентних електронів.



Кінетична енергія оже-електронів, що виникають в результаті переходу, можна в першому наближенні обчислити за співвідношенням:

$$E_{wxy} = E_w(z) - E_x(z) - E_y(z+\Delta) - \phi_A, \quad (3.1)$$

де  $\phi_A$  – робота виходу;  $z$  – атомний номер елемента, що аналізується;  $\Delta$  – враховує відміну енергії двічі іонізованого стану від суми енергій кожного з рівнів окремо; літерами W,X,Y позначені орбіталі, задіяні в оже-переході. Експериментальні значення  $\Delta$  лежать в межах  $1/2 - 3/4$  еВ. Більш точний вираз для енергії оже-електронів має вигляд:

$$E_{wxy} = E_w(z) - \frac{1}{2}[E_x(z) + E_x(z+1)] - \frac{1}{2}[E_y(z) + E_y(z+1)] - \phi_A. \quad (3.2)$$

Спроби теоретичних розрахунків енергій оже-переходів ускладнюються труднощами вибору виду зв'язку, що визначає перехід атома зі стану одноразової іонізації в стан дворазової. У розрахунках зазвичай використовують експериментальні дані за енергіями зв'язку, тому такий розрахунок можна вважати напівемпіричним. Є різні таблиці енергій  $E_{wxy}$ , засновані на останньому співвідношенні (3.2) [5]. Необхідно відзначити, що енергія оже-електрона, яка представлена цим співвідношенням, залежить тільки від енергії атомних рівнів, і для кожного елемента періодичної системи є характерний набір оже-енергій, оскільки немає різних елементів з однако-вим набором атомних енергій зв'язку. Отже, аналіз оже-енергій приводить до ідентифікації елементів. Залежність енергії переважаючих оже-переходів від атомного номера показана на рис. 3.3. Така залежність від  $z$  дає можливість безпосередньо ідентифікувати елементи за їх оже-спектрами.

У оже-електронній емісії беруть участь як валентні електрони, так і внутрішні, тому істотна роль енергії зв'язку, форма ліній і найбільш імовірні енергії, які в більшій мірі визначаються хімічним оточенням. Енергії зв'язку внутрішніх K і L-оболонки зсуваються в унісон зі зміною хімічного оточення. У KLL-лінії оже-електрона беруть участь K і L-оболонки. Ви-

пускання рентгенівського випромінювання L-оболонки в переході здійснюється двічі. Тому енергія електронів внутрішніх оболонок в KLL-процесах також будуть відображати хімічні зрушення. Проте в двох-електронних оже-процесах хімічні зрушення інтерпретувати складніше, ніж в одноелектронних фотоелектронних процесах. Це підтверджують експериментальні результати [3, 4, 5, 7, 8], і є характерним як для спектрів, в утворенні яких беруть участь внутрішні рівні, так і для валентних оже-спектрів з участю електронів валентної зони. Зрушення енергії не перевищують 3-10 еВ.

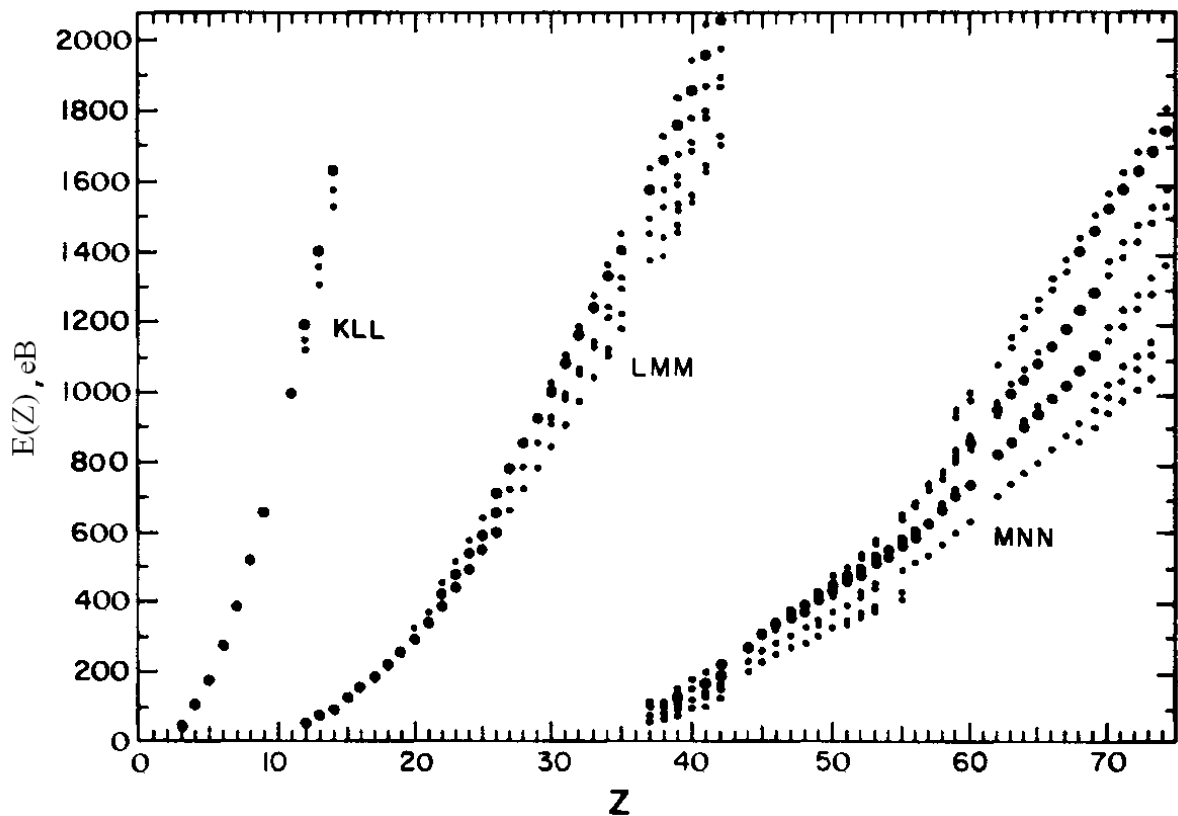


Рис. 3.3 Залежність енергії оже-електронів  $E(Z)$  від атомного номера  $Z$

Форма ліній оже-спектрів прямо пов'язана зі щільністю ймовірності переходів. Імовірність переходу для оже-ефекта може бути записана так:

$$W_A = \frac{2\pi}{\hbar} \rho(k) \left| \int \int_{r_1, r_2} \varphi_f(r_1) \psi_f(r_2) \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} \varphi_i(r_1) \psi_i(r_2) dr_1 dr_2 \right|^2, \quad (3.3)$$

де  $\rho(k) = m \left( \frac{V}{8\pi^3 \hbar^2} \right) k \sin\theta d\theta d\phi$  – щільність станів з нормування в ящику об'єму  $V$ . Використовуючи вираз для хвильових функцій воднюподібного атома, ймовірність переходу можна розрахувати. Як показують розрахунки [5], головною особливістю ймовірності оже-переходів є їх практична незалежність від  $z$ .

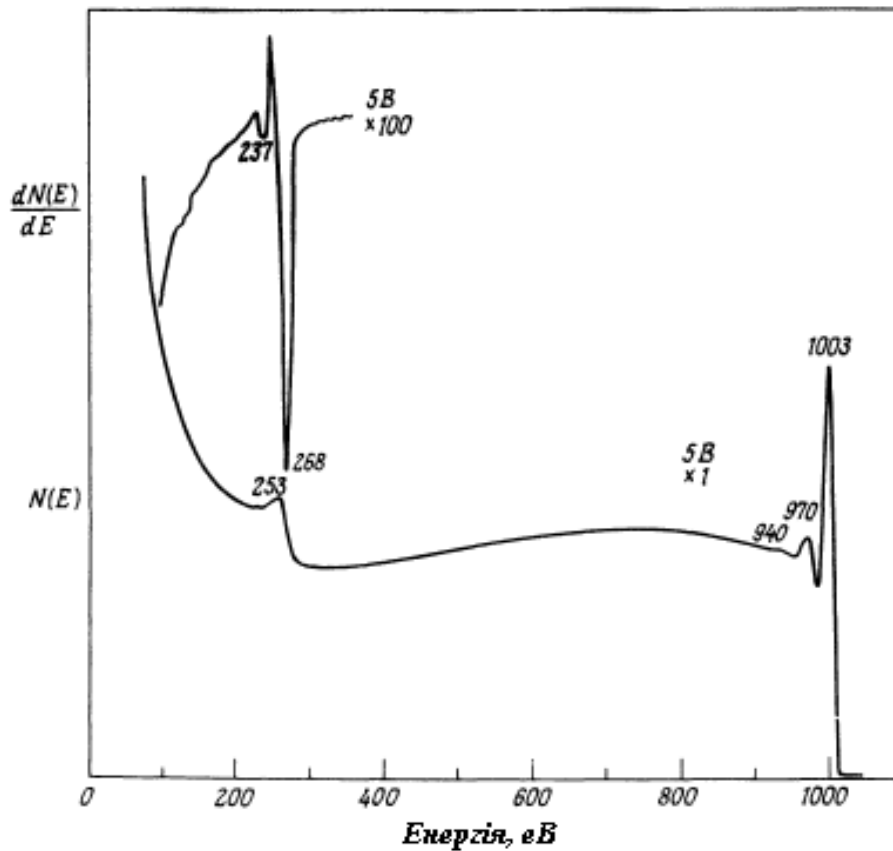
### 3.2 Експериментальна техніка

Установка для оже-електронної спектроскопії в першому наближенні складається з вакуумної системи, електронної гармати для збудження спектрів оже-електронів і електронного спектрометра для аналізу за енергіями оже-електронів, що вилетіли. Для ОЕС використовують всі види спектрометрів, які застосовують в РФЕС і описані в розділі 2.3. Для отримання високої чутливості пучок електронів на зразок направляють так, щоб він падав під ковзаючим кутом [1]. Для проведення експерименту потрібен високий вакуум до  $10^{-10}$  мм. рт. ст. Крім того, до електронної гармати і електронного спектрометра в більшості сучасних приладів для електронної оже-спектроскопії додають іонну гармату для можливого отримання профілів розподілу елементів за глибиною, пристрій юстування зразка, можливості точного визначення місцезнаходження ділянки зразка для проведення аналізу, механічні пристосування для розламування /відколу зразка в вакуумі.

### 3.3 Структура оже-спектрів

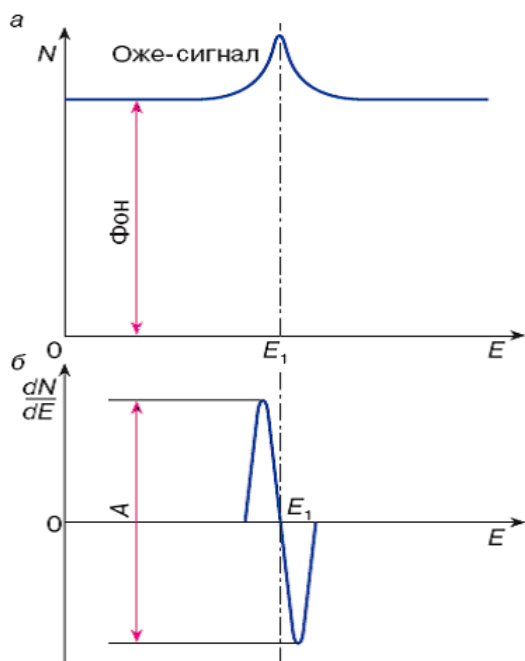
Під час аналізу енергії вторинних оже-електронів типовий енергетичний розподіл електронів, що випускаються, виглядає так, як показано на рис. 3.4 для спектра графіту. Вузкий пік в правій частині рисунка утво-

рюють пружно розсіяні електрони (розсіяні без втрати енергії), в лівій частині безпосередньо розміщений оже-спектр поверхні графіту.

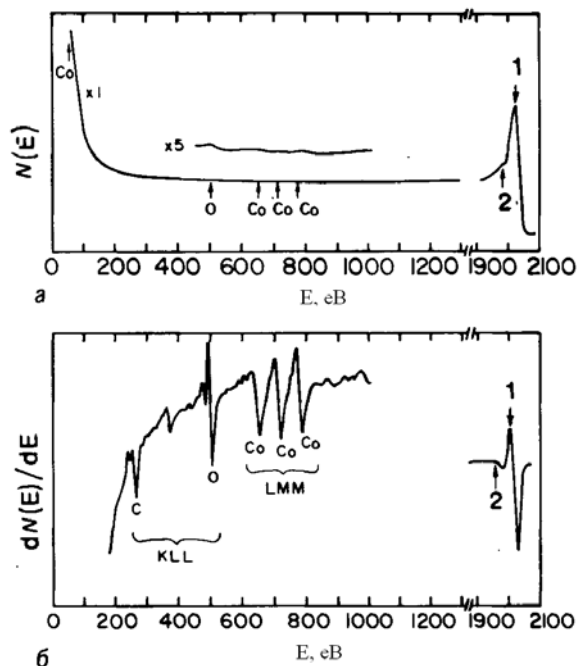


**Рис. 3.4 Енергетичний розподіл вторинних електронів, що випускаються поверхнею графіту під дією електронного пучка з енергією 1000 еВ**

Якщо поверхня досліджуваного зразка є монокристалом, ці електрони несуть інформацію щодо структури кристала завдяки дифракції на впорядкованій атомній решітці, що використовується в методах ДПЕ (дифракції повільних електронів) і ДШЕ (дифракції швидких електронів). Серія менших і дрібніших піків, інтенсивність яких зменшується з віддаленням від піку пружного розсіювання, відповідає плазмовим втратам. Другий інтенсивний і дуже широкий пік на іншому кінці спектра, і який тягнеться на кілька десятків електрон-вольт за шкалою енергій, створюють «справжні» вторинні електрони, тобто, електрони вторинної електронної емісії, які виникають завдяки каскадним процесам.



**Рис. 3.5** Ділянка спектру оже-електронів: (а) – до диференціювання; (б) – після диференціювання



**Рис. 3.6** Спектр оже-електронів кобальту: (а) – прямий, до диференціювання; (б) – похідна спектра. 1–пружний пік; 2–плазмові коливання

Оже-електронні переходи зазвичай проявляються як невеликі особливості, накладені на великий фон вторинних електронів. Для придушення фону вторинних і непружно розсіяних оже-електронів було запропоновано диференціювати криві енергетичного розподілу  $N(E)$  [5, 91] (рис. 3.5). Використання диференційної техніки і отримання функції  $dN(E)/dE$  є звичайною експериментальною практикою. За допомогою диференційної техніки внесок від повільно мінливого фону мінімізується. Диференціювання, як правило, виконується за допомогою одночасного накладення малої змінної напруги на напругу зовнішнього циліндра, і синхронної реєстрації сигналу в фазі електронного помножувача з синхронізованим підсилювачем. Використання методики з диференціюванням спектра зразка кобальту при падінні електронів з енергією 2 кеВ показаний на рис. 3.6. Для прямого спектра  $N(E)$  характерна наявність піку пружно розсіяних електронів і майже плоского фону. У похідній від спектра  $dN(E)/dE$  видно сигнали LMM ко-

бальту і KLL вуглецю і кисню. Похідна спектра дає приємний результат.

Тонка структура оже-спектрів може бути обумовлена такими причинами [5]:

- розподілом електронної щільності в валентній зоні;
- збудженням плазмонів (піки плазмонових втрат [3]), пов'язаних зі збудженням спільних коливань електронів провідності. Для їх збудження необхідна цілком певна енергія. В спектрі буде видно піки втрат плазмонових згасаючих коливань, що відповідають енергіям, більш високим, ніж пік енергії оже-електрона. Плазмонові втрати характерні для кожного твердого тіла (рис. 3.6);
- іонізацією внутрішніх рівнів, іонізаційні втрати. Ці піки мають характерні енергії, менші ніж енергії оже-електронів;
- хімічними ефектами: хімічні зрушення, зумовлені зміною хімічного оточення, що характерно для атомів, що знаходяться на поверхні в різних хімічних станах: чистий метал, плівка оксиду не більше 2-3 моношарів. Це характерно і для неметалів, коли елемент є частиною хемадсорбованого шару на підкладці. Тонку структуру оже-спектрів спостерігають як у металів, так і у неметалів;
- ефектами кінцевого стану.

Енергія оже-електронів – це різниця енергій зв'язку електронних рівнів, які беруть участь в переходах, кінцевим результатом яких є випускання оже-електрона. Енергії зв'язку залежать від хімічного оточення і типу зв'язку, що може привести до зрушення ліній, тобто до зрушення енергій оже-переходів.

Ефект кінцевого стану, характерний для деяких металів, виникає через кореляції між двома дірками, які залишаються в атомі в кінці оже-процесу. У таких металах форма ліній оже-переходу  $CVV$ , де  $C$  – остівний рівень,  $V$  – валентна зона – така, що вона значно менше ширини валентної зони.

Щільність станів валентної зони цих металів за такою лінією визначити неможливо, тому що ширини цих ліній порівнянні з ширинами ліній тих же переходів для вільного атома. Це пов'язано з тим, що ефективна енергія взаємодії між двома дірками в кінцевому стані значно більше ширини валентної зони, і дірки не можуть швидко релаксувати. В результаті дірки локалізуються на тривалий час поблизу іонізованого атома, що і приводить до ширини лінії, аналогічній ширині ліній ізолизованого атома. Це є причиною розщеплення CVV-оже-спектра на мультиплети, що описуються LS-зв'язком.

Крім зазначених ефектів, для тонкої структури оже-спектрів характерна наявність піків плазмонових втрат і іонізаційних непружних втрат. Піки плазмонових втрат виникають, коли електрон проходить через тверде тіло і збуджує колективні коливання електронів провідності. Оскільки ці частоти є характерними для даної речовини, для їх збудження необхідна певна енергія. В результаті електрон втрачає енергію, рівну енергії збудження таких коливань, тобто відчуває плазмонові втрати. Втрата енергії становить  $\hbar\omega_q$ , де  $\omega_q$  – частота об'ємного плазмонного коливання. В спектрі з'являється ряд піків з затухаючою амплітудою, що характеризують послідовність плазмонових втрат (якщо їх декілька). Плазмонові піки з'являються з боку високих енергій (менших довжин хвиль). На поверхні впорядкована атомна решітка твердого тіла обривається і умови виникнення коливання з частотою  $\omega_q$  не виконуються. Замість цього може спостерігатися локалізований тип колективних поверхневих коливань з частотою, меншою  $\omega_q$  [5]. Тому при аналізі електронів, що вириваються з твердого тіла, поряд з інтенсивними оже-піками можна одночасно виявити ряд піків плазмонових втрат, а їх кількість залежить від конкретної речовини і експериментальних умов. Піки поверхневих плазмонів можуть бути також

помітні, але їх інтенсивність завжди менше інтенсивності піків об'ємних плазмонів. Як приклад, на рис. 3.7 показаний оже-спектр і піки втрат при *KLL* оже-переходах в алюмінії. На цьому рисунку поверхневі плазмони позначені літерою *S*, а послідовні об'ємні плазмони –  $B_1$ ,  $B_2$ , накладення поверхневого і об'ємного плазмонів позначені  $B_1 + S$ ,  $B_2 + S$ .

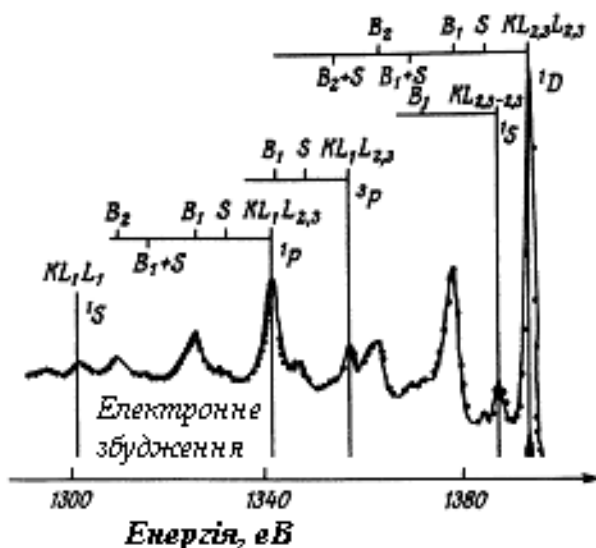


Рис. 3.7 Тонка структура оже-спектра алюмінію, обумовлена плазмонними втратами

В процесі іонізації первинним електроном остівного рівня вибитий електрон входить в тверде тіло і втрачає енергію в певних процесах. Інформація про його походження втрачається, він не відрізняється від інших електронів в твердому тілі. При іонізації рівня з енергією  $E_i$  його кінетична енергія не може бути вище різниці  $E_1 - E_i$ , де  $E_1$  – енергія первин-

ного електрона, всі рівні до рівня Фермі заповнені. Збуджені електрони повинні переходити на вільні стани вище цього рівня. Тому в спектрі вторинних електронів іонізаційні втрати будуть проявлятися у вигляді невеликої сходинки кінетичної енергії  $E_1 - E_i$ , за якою слідує спадаючий хвіст [5].

### 3.4 Можливості методу

Можливості методу в першу чергу пов'язані з параметрами, що визначають інтенсивність оже-сигналу. Надлишкова енергія, що виникає в атомі під час утворення вакансій, може бути використана двома способами. Вона



може перейти в енергію фотона характеристичного рентгенівського випромінювання або може бути передана іншому електрону на тому ж енергетичному рівні чи на більш високому. В результаті цей другий електрон вилітає з твердого тіла, і це і є оже-електрон. Перший процес – це рентгенівська флуоресценція, другий – оже-емісія. Обидва процеси не можуть відбуватися за участю однієї і тієї ж остівної дірки, тому що ці процеси конкурують між собою.

Час життя  $\tau$  збудженого стану (дірка в оболонці) визначається сумою всіх можливих процесів загасання. Якщо ймовірність випромінювальних переходів (або число переходів, що ведуть до випромінювання квантів) є  $W_X$ , оже-переходів  $W_A$  і переходів Костера–Кроніга  $W_K$ , то (інших механізмів зняття збудження не існує):

$$\frac{1}{\tau} \approx W_X + W_A + W_K.$$

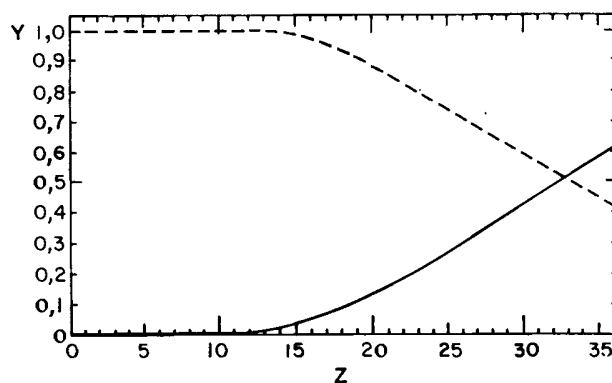
Якщо переходів Костера–Кроніга немає (на вакансії в К-оболонці,  $L_3$ ,  $M_5$ , оболонках), вірогідність випускання рентгенівського випромінювання дається виразом:

$$\omega_X = \frac{W_X}{W_A + W_X}, \quad (3.4)$$

де  $\omega_X$  – вихід флуоресценції. Тоді вихід оже-електронів є  $\omega_A = 1 - \omega_X$ . Експериментальна залежність від атомного номера  $z$  виходу  $Y$  оже-електронів і рентгенівських квантів на одну К-вакансію показана на рис. 3.8 [5]. Звідси видно, що оже-переходи переважають для елементів з малим  $z$ . Для великих  $z$  переважає зняття збудження рентгенівськими переходами. При іонізації К-оболонок вірогідність випускання оже-електрона значно перевищує ймовірність рентгенівської флуоресценції для рівнів з енергією нижче 2 кеВ. Це ж справедливо і для L, M, N-рівнів: вихід оже-електронів для

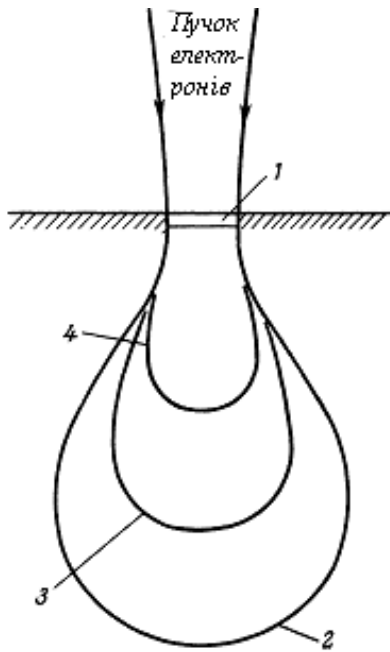
$L_3$ -переходів (при забороні переходів Костера–Кроніга) переважають для  $z < 50$  там, де енергія зв'язку  $L$ -оболонки менше 5 кеВ. Якби це було не так, то інтенсивність сигналу в ОЕС виявилася б значно менше, що не привело б до широкого використання цього методу.

Пучок падаючих електронів, взаємодіючи з поверхнею твердого тіла, потерпає одночасно як пружне, так і непружне розсіювання, і може досягати глибини 1-2 мкм. Ці електрони з високою енергією здатні іонізувати атоми твердого тіла на внутрішньому рівні  $X$ . Збуджений атом дезбу-



**Рис. 3.8** Експериментальна залежність виходу оже-електронів (штрихова лінія) і рентгенівських квантів від атомного номера на одну  $K$ -вакансію

джується за рахунок заповнення вакансії електроном з більш високого рівня  $Y$ , і надлишок енергії зменшується за рахунок вильоту електрона з рівня  $Z$ . Енергія останнього оже-електрона має цілком певну величину. Схема взаємодії падаючих електронів з поверхнею при утворенні ОЕС показана на рис. 3.9. Для кількісних характеристик методу, отже, важливо визначити глибину виходу електронів: відстань, яку електрони певної енергії можуть подолати без її втрати. Глибина виходу оже-електронів може бути визначена експериментально нанесенням атомно-однорідних шарів на металеві підкладки з подальшою реєстрацією ослаблення оже-пиків цієї підкладкою. Зі збільшенням товщини покриття амплітуда піків зменшується за експоненціальним законом і пов'язана з перерізом іонізації. Теоретичні розрахунки перерізу непружного розсіювання можуть бути отримані з використанням імпульсного наближення для розсіювання в полі центральної сили [5]. Детально моделі розрахунків та параметри, що впливають на величину вільного пробігу, обговорюють в [3].



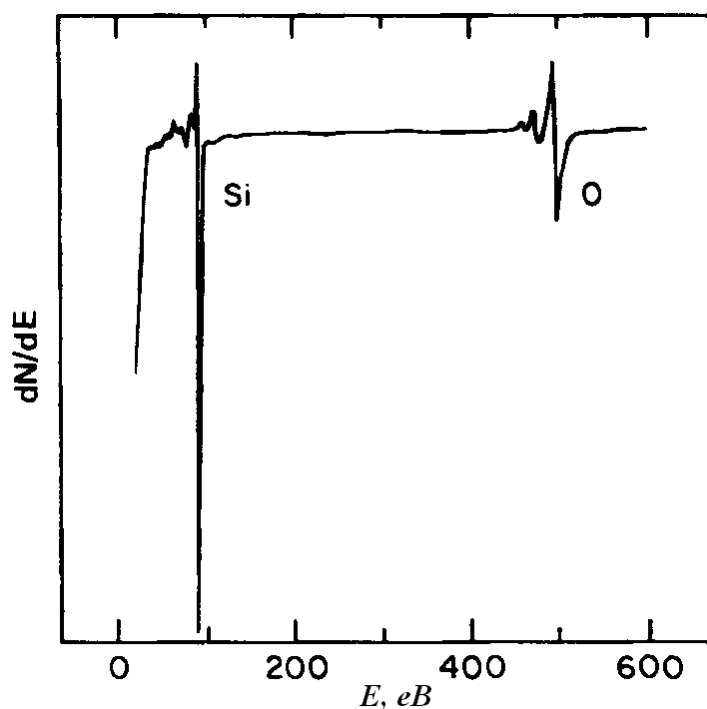
**Рис. 3.9** Схема розсіювання електронів в ОЕС: 1 – емітовані оже-електрони; 2 – електрони високих енергій; 3 – іонізовані атоми; 4 – розсіяні назад первинні електрони

оже-електронів дорівнює  $\lambda_M(E_{AXYZ})\cos\theta$ , де  $\theta$  – кут емісії між нормаллю і поверхнею. Цей добуток і називають глибиною виходу. Значення  $\lambda_M$  лежать в інтервалі 2-10 атомних шарів. Залежність  $\lambda_M$  від енергії оже-електронів аналогічна тій, що має місце для глибини виходу електронів в РФЕС і показана на рис. 2.11, що робить ОЕС, поряд з РФЕС, поверхнево-чутливим методом.

Глибина виходу слабо залежить від матриці. Імовірність оже-переходу і глибина виходу не залежать від енергії падаючого електронного пучка, а зміна висоти піка зі зміною  $E_p$  повністю визначається перерізом іонізації початкового внутрішнього рівня. Падаючі електрони створюють іонізацію в основному при проходженні глибини виходу 5-10 Å, тому глибина спостереження методу не перевищує 10–30 Å [7] (див. рис. 3.9). Поверхнева

Спираючись на ці результати, сумарний внесок, обумовлений усіма механізмами в утворення сигналу оже-електронів, можна описати таким чином. Іонізований стан на внутрішньому рівні X розпадається з імовірністю рівної ймовірності випускання оже-електрона  $Y_{XYZ}$  при переходах XYZ. Імовірність того, що виниклий оже-електрон елемента A пройде відстань  $\lambda_M(E_{AXYZ})$ , що дорівнює середній довжині вільного пробігу в даній кристалічній решітці, рівна  $e^{-1}$ . Потік оже-електронів згасає як  $\exp(-l/\lambda)$  зі збільшенням відстані  $l$  від початкової точки. Характеристична глибина випускання

чутливість цього методу робить можливим визначення малих кількостей забруднень на поверхні досліджуваних матеріалів. На рис. 3.10 показаний оже-спектр від 0.5 моношарів атомів кисню на поверхні монокристала (111) кремнію [5].

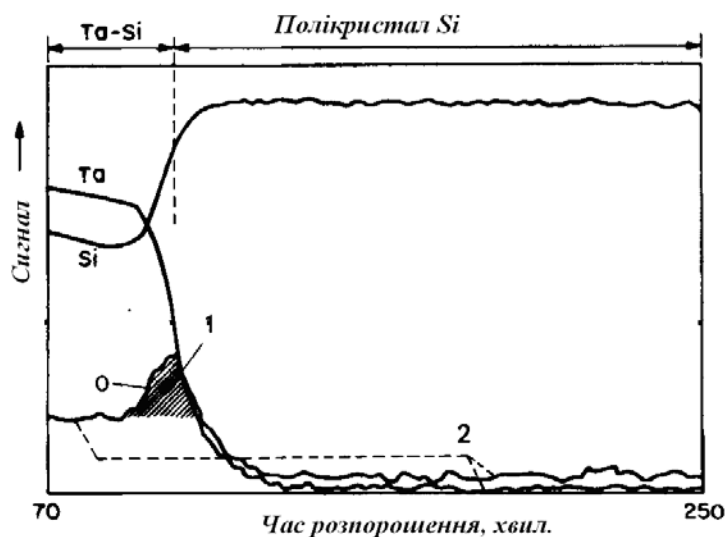


**Рис. 3.10 Оже-спектр адсорбованого 0.5 моношару атомів кисню на поверхні (111) монокристала кремнію**

Оже-електронна спектроскопія використовується для визначення складу тонких плівок і шаруватих структур у вигляді функцій від глибини. Установка включає іонну гармату для розпилення іонів, оже-сигнал формується в приповерхневої області зразка (близько  $30 \text{ \AA}$ ), а іонне розпилення забезпечує пошарові зрізи, необхідні для аналізу зразків за глибиною. Використовують залежність амплітуди оже-сигналу від часу розпилення (розпорошення).

Застосування методу оже-спектроскопії, чутливого до домішків з малою масою атомів таких, як вуглець, кисень, азот та ін., які забруднюють поверхню і межі розділу, дає можливість виявляти дуже малі кількості забруд-

нення. Забруднення межі поділу провокують руйнівні реакції в тонких плівках, сповільнюючи взаємну дифузію. Як приклад, на рис. 3.11 зображено зміну виходу оже-електронів з глибиною при розпорошенні іонів на зразок, що містить область межі поділу Ta-Si, нанесеним напиляним на полікристалічний Si. Цифрою 1 показаний сигнал кисню в оксиді на межі поділу. Товщина межі не перевищує  $15 \text{ \AA}$  і відразу проявляється в глибинному профілі. Видалення шару кисню – вирішальна умова формування тонкого однорідного шару силіциду талію. Іонне розпилення використовують для пошарового травлення за глибиною, і отримують залежність оже-сигналу від глибини [5].



**Рис. 3.11** Зміна виходу оже-електронів при травленні іонами межі розділу кремній-талій

Багатошарові плівки використовують в інтегральних схемах і оптичних структурах. Тому оже-спектроскопія з пошаровим розпиленням широко застосовується для аналізу таких матеріалів. Отже, в поєднанні з іонним розпиленням характерну для ОЕС чутливість до станів поверхні використовують для визначення профілю концентрації за глибиною в тонких плівках. Його отримують методом безперервної реєстрації елементного складу на дні кратера під час розпилення. Іонне розпилення значно зменшує поверхневі забруднення, забезпечує пошарові зрізи, а оже-сигнал формується в приповерхневій області. Численні приклади використання такої методики викладені в [3, 5, 7].

### 3.4.1 Кількісний аналіз в оже-спектроскопії

Струм оже-електронів атомів елементу А, який визначається, може бути записаний в загальному випадку виразом [3]:

$$I_{\text{AXYZ}} = I_0 \sigma_{\text{AX}}(E_p) [1 + r_M(E_{\text{AXYZ}}, \alpha)] T(E_{\text{AXYZ}}) D(E_{\text{AXYZ}}) \times \int_0^x N_A(z) \exp[-z/\lambda_M(E_{\text{AXYZ}}) \cos \theta] dz, \quad (3.5)$$

де  $T(E_{\text{AXYZ}})$  – коефіцієнт пропускання спектрометра;  $D(E_{\text{AXYZ}})$  – ефективність реєстрації електронів електронним помножувачем;  $N_A(z)$  – розподіл атомів А за глибиною  $z$  від поверхні зразка в глибину;  $r_M(E_{\text{AXYZ}}, \alpha)$  – коефіцієнт зворотного розсіювання, що залежить від кристалічної решітки, в якій містяться атоми А, і кута  $\alpha$  напрямку падаючого пучка електронів до нормалі поверхні;  $E_p$  – енергія первинних електронів;  $\sigma_{\text{AX}}(E_p)$  – переріз іонізації рівня енергії  $X$  елементу А, який визначається;  $\lambda_M(E_{\text{AXYZ}}) \cos \theta$  – глибина виходу електронів елемента А.

Для виконання кількісного аналізу безпосередньо рівняння (3.5) не використовується. При застосуванні способу зовнішнього стандарту з відомою масовою часткою для однорідних бінарних систем виконують оцінку інтеграла, його значення виявляється рівним  $N_A \lambda_M(E_{\text{AXYZ}}) \cos \theta$ . Потім переходять до розгляду відношення інтенсивностей  $I_A/I_B$ , порівнюючи його з відношенням тих же величин для стандартних зразків чистих елементів  $I_A^\infty/I_B^\infty$ , отриманих на тому ж зразку. В результаті рівняння спрощується:

$$\frac{X_A}{X_B} = F_{\text{AB}}^A \times \frac{I_A/I_A^\infty}{I_B/I_B^\infty}, \quad (3.6)$$

де  $X_A$  – шуканий відносний молярний склад досліджуваного зразка;  $F_{\text{AB}}^A$  – фактор впливу матриці на оже-електрони, який задають у вигляді:

$$F_{AB}^A = \left[ \frac{1 + r_A(E_A)}{1 + r_B(E_A)} \right] \cdot \left( \frac{a_B}{a_A} \right)^{1.5}. \quad (3.7)$$

Тут  $a_A$ ,  $a_B$  – розмір атомів елементів А, В відповідно, який можна отримати із співвідношення:  $1000\rho_M Na_M^3 = A_M$ , де М – індекс елемента (А, В);  $\rho_M$  – його щільність; N – число Авогадро;  $A_M$  – середня атомна вага бінара АВ. Для такого підходу не потрібно знати переріз іонізації, вихід флуоресценції, а середню довжину непружного вільного пробігу можна визначити наближено, як  $\lambda_M = 0.41a_M^{1.5}E_M^{0.5}$ . Найкращі результати можуть бути отримані для постійного потоку оже-електронів.

За наявності адсорбатів або плівок вуглецевого забруднення на чистій однокомпонентній поверхні, необхідно враховувати ступінь покриття  $\phi_A$  у вигляді простої суми ослабленої і неослабленої емісій для визначуваного елемента В [3]. Відповідні поправки вносять в (3.7).

### 3.5 Приклади використання методу оже-спектроскопії

Оже-електронну спектроскопію успішно застосовують для визначення хімічного складу поверхневих домішок, а в поєднанні з методом ДПЕ – для визначення структури поверхневих включень, для вивчення процесів адсорбції і десорбції, поверхневої сегрегації при нагріванні, вивченні поверхневих реакцій газ-метал, газ-поверхнева домішка, для вивчення корозії поверхні, ступінь якої визначає суттєві властивості (міцність, пластичність) матеріалів. Багато явищ на межі зерен були досліджені при використанні ОЕС. Цей метод став одним з основних для контролю якості продукції електроніки і напівпровідникової техніки [3, 5, 7, 8].

Розглянемо приклади практичного використання оже-електронної спектроскопії в дослідженні матеріалів.

Методами оже-електронної спектроскопії та спектроскопії анізотропного відображення досліджували моношарові плівки нітриду галію, сформовані на поверхні (001) GaAs хімічною нітридизацією в гідразин-сульфідних розчинах [85]. Виявлено, що оже-сигнал KLL азоту в нітридній плівці зміщений в бік більших кінетичних енергій на  $\sim 17.2$  еВ порівняно з аналогічним сигналом для об'ємного кристала GaN. Спостережуване зміщення обумовлено специфікою конфігурації валентних орбіталей граничних атомів азоту на нітридизованій поверхні (001) GaAs. У цих атомів одна з валентних орбіталей не утворює хімічного зв'язку і не зайнята неподіленою парою електронів. Запропонована конфігурація підтверджується аналізом спектрів анізотропного відображення нітридизованої поверхні (001) GaSb. Вперше виконані дослідження з хімічної нітридизації поверхні GaSb. Оже-спектри нітридизованої поверхні (001) GaSb виявляються подібні спектрами нітридизованої поверхні (001) GaAs. Результати досліджень уможливили зробити висновок про конфігурації валентних орбіталей граничних атомів азоту на поверхні (001) GaAs. Ці орбіталі мають гібридизацію, як і  $sp^2$ .

У роботі [86] досліджено склад ґрунтовки плівки на білій жерсті і його вплив на лакування і адгезію лаку. Структура ґрунтовки плівки відіграє важливу роль в адгезії лаку на білій жерсті і в подальшій поведінці консервних банок з різним вмістом. Склад і структура плівки на білій жерсті після зберігання досліджували методом оже-спектроскопії під час профілювання поверхні шару зразка бомбардуванням поверхні іонами Ag протягом 1, 3, 8, 15 хвилин.

Проведено електронно-спектроскопічний аналіз адсорбції кисню на алюмінії з парціальним тиском кисню  $\sim 10^{-6}$  мм. рт. ст. із зовнішнім впливом (електронна бомбардування) і без нього. Показано, що в цих умовах відбувається окиснення поверхні алюмінію з певним часом стабілізації хі-



мічного складу оксидної плівки, на який чинить вплив опромінення алюмінію електронами з енергією 800 eV [87].

Вивчено хімічний стан атомів на поверхні наноалмазних частинок методом електронної оже-спектроскопії [88]. Встановлено, що атоми вуглецю знаходяться в тому ж стані, що і в графіті, тобто.  $\sigma_z^1 \sigma_p^2 \pi^1$ , але зі зміщеним енергетичним положенням  $\pi$ -зони нижче рівня Фермі на 1 eV. Поверхня наноалмазних частинок є інертною по відношенню до навколишньої фази.

### 3.6 Скануюча (растрова) оже-спектроскопія

Оже-електронна спектроскопія дає інформацію щодо елементного складу ділянки поверхні, розмір якої в першому наближенні визначається розмірами самого електронного зонда, тобто пучком первинних електронів. Якщо переміщати зону дії електронного зонда по поверхні, можна отримати дані про розподіл атомів елементів на ній у різних точках. Крім того, якщо синхронно сканувати растр по екрану осцилографа, то встановлюється однозначна відповідність між станом зонда на поверхні зразка і положенням променя на екрані електронно-променевої трубки («телевізора»). Сигнал від зразка модулюють за яскравістю екрану і отримують зображення, яке буде залежати від зміни цього сигналу в ході сканування зонда по поверхні зразка. Електронний спектрометр налаштовують так, щоб він пропускав тільки електрони, які належать конкретним оже-спектрам. Через малі глибини виходу оже-електронів, скануюча оже-мікроскопія є методом, який уможливорює створювати зображення, контраст яких буде залежати від різниці масових часток обраного хімічного елемента в різних точках поверхні шару товщиною в декілька атомних шарів.

В сканувальному оже-спектрометрі основою є сканувальний (растро-

вий) електронний мікроскоп, в якому електронний промінь (зонд) діаметром кілька нанометрів переміщається у двох перпендикулярних напрямках, бомбардуючи певну ділянку поверхні. При цьому виникає потік вторинних оже-електронів, який залежить від властивостей поверхні, і в кожний момент часу оже-електрони несуть інформацію з тієї ділянки, яка визначається розмірами електронного пучка. Цей сигнал синхронізують з сигналом електронно-променевої трубки для візуалізації зображення. На екрані отримують зображення поверхні в режимі вторинних оже-електронів, якщо енергоаналізатор вторинних електронів налаштувати на оже-електрони. На екрані отримуємо розподіл елемента на поверхні досліджуваної проби. Для отримання інформації щодо розподілу всіх домішок енергоаналізатор по черзі налаштовують на інші енергії оже-електронів.

Через малий переріз оже-процесів порівняно з перерізом пружного розсіяння або емісії, отримання достатньої якості зображення в скануючому оже-мікроскопі потребує високу інтенсивність падаючого пучка і тривалого часу сканування. Для великих часів отримання зображення зручно накопичувати дані про число електронів, зареєстрованих в точках зображення в пам'яті комп'ютерів. Після завершення накопичення даних оже-картинка, модульована за яскравістю, може бути виведена в зручному для використання вигляді.

Метод сканувальної оже-спектроскопії легше піддається кількісній комп'ютерній інтерпретації. Тут зручно сканувати поверхню зразка і цифровими способами зберігати в комп'ютері число, пропорційне інтенсивності випущеного випромінювання або кількості зареєстрованих електронів. Такий запис зручно перетворити і обробляти за відповідним алгоритмом. Оже-спектроскопія в цьому випадку має значні переваги в порівнянні з РФЭС, оскільки в цьому методі величина опромінюваної рентгенівськими квантами площі досить висока (пропорційна кільком квадратним мілімет-

рам). Тому при скануванні може бути отримано погане просторове розділення. Навіть монохроматизація первинного рентгенівського пучка не дозволяє отримати пляму менше кількох десятків квадратних мікрометрів.

З появою сканувальної оже-спектроскопії з'явилася можливість складати карти розподілу різних елементів з роздільною здатністю кілька десятків нанометрів. Це знайшло застосування ОЕС в мікроелектроніці для визначення дефектів плат. Сучасні прилади додатково доповнюють джерелом іонів для можливості пошарового травлення та визначення складу за глибиною зразка. Також з'явилася можливість отримувати недиференційовані оже-спектри, що спрощує вивчення тонкої структури самих оже-ліній, обумовлених хімічними зв'язками [1, 5, 7].

### **Питання для самоконтролю**

1. Що таке оже-ефект? Як виникають оже-спектри? Назвіть види оже-спектроскопії, які відрізняються за способом іонізації електронних рівнів.
2. Що таке переходи типу *KLL*? Що таке переходи Костера–Кроніга? Яку система позначень застосовують для опису оже-спектрів?
3. Від чого залежить кінетична енергія оже-електронів, що виникає в результаті внутрішніх переходів в атомі?
4. Як можна за допомогою оже-спектрів безпосередньо ідентифікувати хімічні елементи?
5. Опишіть експериментальну техніку, потрібну для використання в оже-спектроскопії. Які переваги дає падаючий на зразок під ковзаючим кутом первинний потік електронів?
6. Для чого потрібен диференціальний режим роботи спектрометра і як він працює? В чому полягає перевага цього режиму роботи?
7. Що таке тонка структура оже-спектрів і які чинники її визначають?

Опишіть коротко ці ефекти.

8. Опишіть ефект кінцевого стану та його вплив на тонку структуру оже-спектрів.

9. Що є причиною розщеплення CVV -оже-спектра на мультиплети?

10. Чому для тонкої структури оже-спектрів характерна наявність піків плазмонових втрат та іонізаційних непружних втрат?

11. Що таке вихід рентгенівського випромінювання і вихід оже-електронів? Як ці параметри пов'язані між собою?

12. Що таке глибина виходу оже-електронів, як її визначають, де використовують, від чого вона залежить? Поясніть схему взаємодії падаючих електронів з поверхнею при утворенні ОЕС (див. рис. 3.9).

13. Чому можна використовувати оже-електронну спектроскопію для визначення хімічного складу поверхні?

14. Чи є оже-електронна спектроскопія поверхневим методом дослідження і чому?

15. Яким чином оже-електронна спектроскопія використовується для визначення складу тонких плівок і шаруватих напилених структур?

16. Як проводиться кількісний аналіз складу матеріалів за допомогою оже-спектрів?

17. Від чого залежить інтенсивність оже-електронних ліній? За яких умов можливий безпосередній кількісний аналіз досліджуваних матеріалів?

18. Приведіть найбільш цікаві приклади застосування методу оже-електронної спектроскопії в наукових дослідженнях.

19. Що таке скануюча растрова ОЕС? Як вона відрізняється від звичайної ОЕС?

20. Де може бути застосована скандувальна растрова ОЕС? Що може бути додатково включено до таких приладів?

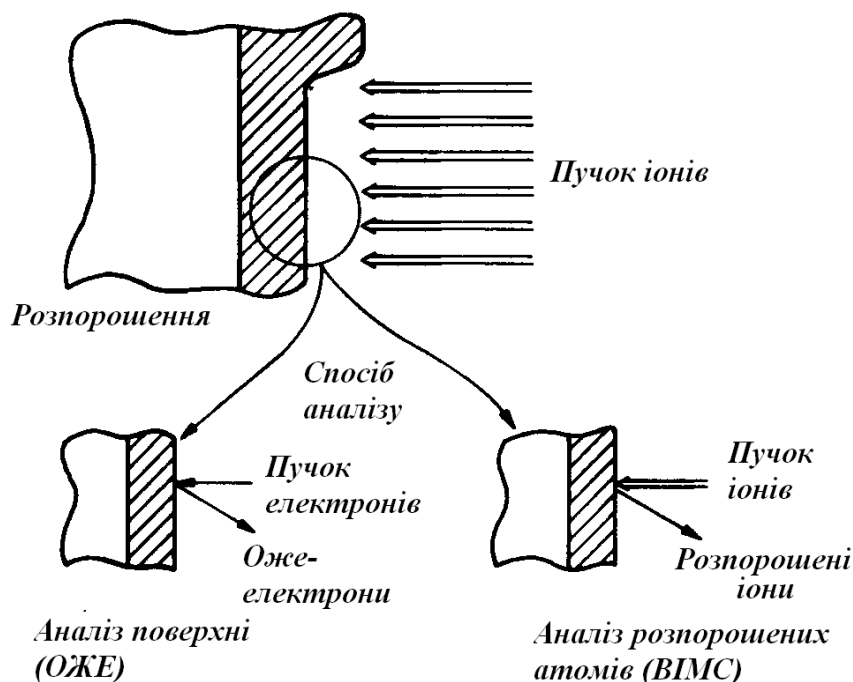
## РОЗДІЛ IV

### ВТОРИННО-ІОННА МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ

В методі вторинно-іонної мас-спектроскопії розглядаються результати взаємодії досліджуваного зразка з потоком частинок високих енергій. Сам процес носить назву розпорошення, він полягає у видаленні атомів з поверхні мішені в результаті зіткнення налітаючих частинок з атомами приповерхневих шарів твердого тіла. Розпорошення лежить в основі різних методів вставлення профілів складу за глибиною. Одним з таких методів є мас-спектроскопія вторинних іонів.

Раніше зазначалося, що для рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) і електронної оже-спектроскопії (ОЕС) доступна для дослідження глибина може становити всього  $10\text{--}20 \text{ \AA}$ . Встановлення профілів розподілу елементів за глибиною за допомогою цих методів полягає у видаленні певної частини поверхневого шару. Таке видалення може бути здійснене в тому числі бомбардуванням поверхні важкими іонами низьких енергій (близько  $0.5\text{--}20 \text{ кеВ}$ ). Використовують такі іони, як  $\text{O}^+$  або  $\text{Ar}^+$ . Число розпорошених атомів на один налітаючий іон – вихід продуктів розпорошення – лежить в діапазоні  $0.5\text{--}20$  і залежить від виду іонів, їх енергії і складу речовини мішені. Після видалення чергового шару склад новоствореної поверхні досліджують відповідним поверхнево чутливим методом, що і дає можливість отримати профіль атомного складу за глибиною. Для цього можливий також і аналіз складу розпорошеної речовини. З поверхні вилітають атоми і молекули у вигляді нейтральних частинок, що знаходяться в збудженому стані, або у вигляді позитивних або негативних іонів. Для визначення хімічного складу розпорошеної речовини, тобто, вторинних іонів, і використовують мас-спектрометрію вторинних іонів із застосу-

ванням звичайних мас-спектрометрів (магнітних або квадрупольних).



**Рис. 4.1** Схематична діаграма отримання розподілу за глибиною тонких плівок

На рис. 4.1 показана схематична діаграма отримання розподілу за глибиною тонких плівок. Потік падаючих іонів розпорошує поверхню досліджуваного зразка, склад отриманої після цього поверхні встановлюють або РФЕС, або ОЕС, склад продуктів розпорошення встановлюють методом ВІМС [5].

Розглянемо основні фізичні параметри, що характеризують метод ВІМС. Цими параметрами є такі величини [7].

1. Коефіцієнт вторинної іонної емісії  $S_A^{\pm}$  – число позитивних або негативних іонів на один падаючий іон для атому елемента А в матриці зразка:

$$S_A^{\pm} = \gamma_A^{\pm} C_A S, \quad (4.1)$$

де  $\gamma_A^{\pm}$  – відношення числа вторинних іонів (позитивних або негативних) атома елемента А до повного числа нейтральних і заряджених розпорошених частинок атома даного елемента, ймовірність іонізації елемента А;  
 $C_A$  – атомна масова частка елементу А в пробі;

$S$  – повний коефіцієнт розпорошення матеріалу (число атомів на один первинний іон). У нього входять всі частинки, які вилітають із поверхні, як нейтральні, так і іони. Величини  $\gamma_A^\pm$  і  $S$  істотно залежать від складу матриці зразка.

2. Вторинний струм  $i_A^\pm$  – число іонів в одиницю часу (в секунду), вимірюваних в приладі ВІМС:

$$i_A^\pm = \eta_A S_A^\pm I_p, \quad (4.2)$$

де  $i_A^\pm$  – іонний струм для моноізотопного елемента. Для багатоізотопного елемента  $A$  іонний струм дорівнює  $f_a i_a^\pm$ , де  $f_a$  – вміст ізотопу в атомі елемента  $A$ ;

$\eta_A$  – ефективність реєстрації даного ізотопу в приладі. Зазвичай  $\eta_A$  розглядають як постійну величину, не залежну від виду елемента або маси ізотопу;

$I_p$  – повний струм первинних іонів (число іонів в секунду), що падають на зразок.

3. Параметр  $I_p$  пов'язаний зі щільністю струму первинних іонів  $D_p$  і діаметром потоку  $d$  (см) таким чином:

$$I_p = (0.25\pi) D_p d^2. \quad (4.3)$$

#### 4.1 Емісія вторинних іонів

Швидкий первинний потік, потрапляючи на тверду поверхню, або відбивається (ймовірність цього процесу мала), або проникає всередину твердого тіла і втрачає всю свою енергію в результаті пружних і не пружних зіткнень. Розпорошення відбувається тоді, коли атоми віддачі мають напрямки і енергію, необхідні для виходу з твердого тіла. Вибиті частинки за-

лишають поверхню в нейтральному, збудженому чи зарядженому позитивно або негативно стані. Середня кінетична енергія розпорошених частинок близько 10 еВ. На рис. 4.2 показана схема взаємодії падаючого іона з твердим тілом в процесі розпорошення.

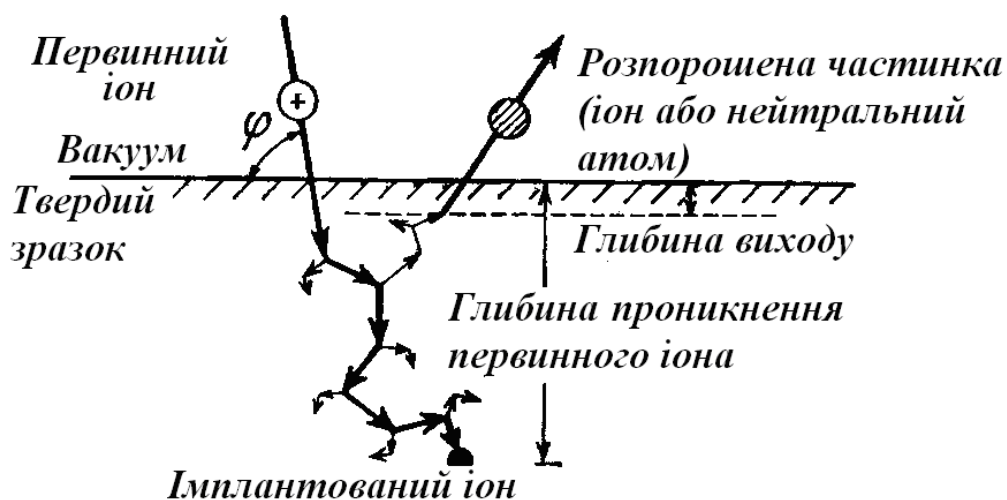


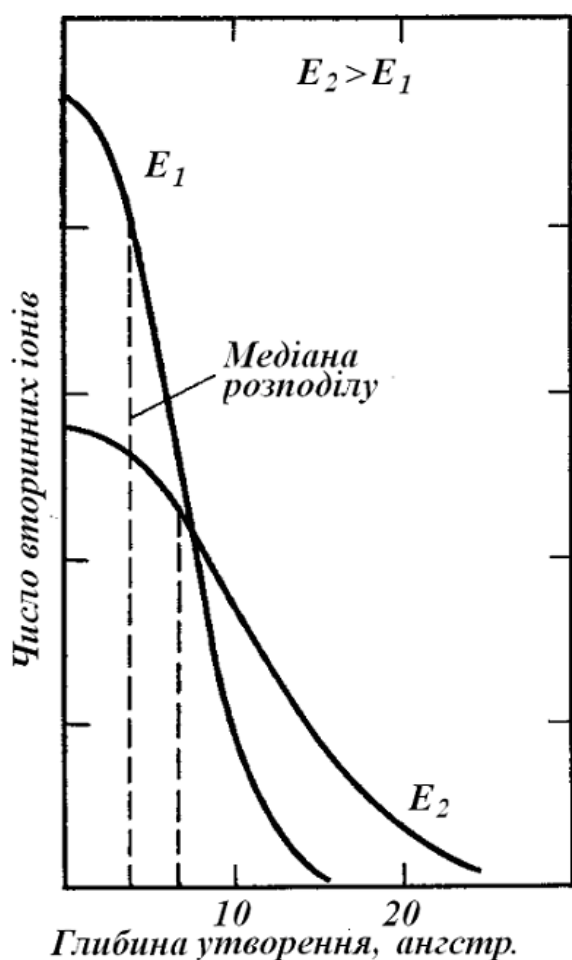
Рис. 4.2 Взаємодія іона з твердим тілом в процесі розпилення

Розпорошені частинки виходять з поверхневого шару товщиною не більше  $20 \text{ \AA}$  і залежать від характеристики каскаду зіткнень. Це визначається енергією первинного іона, атомним номером і масою первинного іона і атома мішені, а також енергією зв'язку атомів в твердому тілі. Вплив енергії первинного іона на глибину виходу вторинних іонів демонструють приблизні криві розподілу, показані на рис. 4.3. Медіана розподілу становить менше  $6 \text{ \AA}$ . Розподіл розпорошених частинок за глибиною їх виникнення під поверхнею залежить також від енергій зв'язку атомів у твердому тілі. Як видно на рис. 4.3, значна частина вторинних іонів виходить з набагато глибших шарів речовини.

Визначення ймовірності того, що розпорошений атом чи молекула залишає поверхню у вигляді іона – складна квантово-механічна задача. Різні теоретичні моделі вторинної іонної емісії описані в роботі [9]. Процес розпорошення включає складну послідовність зіткнень (каскад зіткнень) зі



змінною напрямку руху і обміном енергією між великим числом атомів твердого тіла. Цей процес можна промодельовувати комп'ютерними методами як ряд бінарних послідовних зіткнень. Проте, це не дає можливість встановити пряму залежність розпорошення від різних експериментальних факторів. Інший підхід до цієї проблеми заснований на теорії переносу, в рамках якої розглядається динаміка каскаду зіткнень і виводиться повний потік енергії в зворотному напрямку [5].



**Рис. 4.3** Криві розподілу вторинних іонів за глибиною їх утворення для різних енергій первинних частинок

Коефіцієнт вторинної іонної емісії визначається рядом процесів: іонізацією збуджених атомів; перерозподілом електронів та іонізацією під час дисоціації поверхневих сполук; процесами поверхневої або резонансної іонізації. Деякі механізми утворення позитивних або негативних вторинних іонів описані в монографії [3]. Основний вплив на коефіцієнт вторинної іонної емісії вносять електронні і хімічні властивості поверхні, що визначаються характеристиками матриці, і рівноважною концентрацією хімічно активних адсорбованих частинок. У спектрі вторинних частинок відношення числа іонів до числа нейтральних частинок може змінюватися для одного і того ж зразка на кілька порядків залежно від стану поверхні. У мас-спектрах вторинних частинок переважають однозарядні атоми або молекулярні іони у вигляді іонізованих

Рис. 4.3 Криві розподілу вторинних іонів за глибиною їх утворення для різних енергій первинних частинок

двоатомних, триатомних і т.д. молекул, утворених атомами елементів М, N. Для атомів цих елементів в спектрі вторинних іонів спостерігаються частинки виду  $M_x^+$ ,  $M_x N_y^+$ ,  $M_x O_y^+$ ,  $M_x N_y O_z^+$  і т.п. Ще більш складний характер спектра вторинних іонів можна спостерігати для елементів з багатьма ізотопами, що утворюють комбіновані молекулярні іони. Проте завдання аналізу полегшується тим, що число молекулярних іонів швидко зменшується в міру збільшення числа атомів, що утворюють молекулу. В іншому випадку через перекриття піків мас-спектр вторинних іонів навряд чи можна розшифрувати.

Реєструючи атомні і молекулярні іони, отримують інформацію щодо хімічного складу атомних шарів в безпосередній близькості до поверхні або під нею самою. Інтенсивність потоку вибитих іонів компонентів матриці пропорційна їх атомної масової частки. З мас-спектрів молекулярних вторинних іонів від поверхневих плівок можна отримати деякі відомості щодо молекулярної структури і структури атомних зв'язків.

Деякі характеристики первинного потоку можуть прямо або побічно впливати на вторинну іонну емісію. До них відносять енергії, маси і кут падіння первинного потоку іонів, щільність струму іонного потоку, хімічну природу бомбардувальних іонів. Ними визначається як характеристика каскаду зіткнень в поверхневому шарі для даної мішені, так і параметри впливу на коефіцієнт розпорошення  $S$ , а також на  $S_A^\pm$ . У більшості установок ВІМС використовують пучки первинних іонів з енергією більше 4 кеВ.

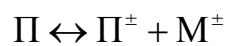
Основне завдання фізичних теорій, що описують процес емісії вторинних іонів при розпорошенні твердих тіл, полягає у визначенні величини  $\gamma^+ = \frac{N^+}{N^B}$  – ймовірності іонізації як відношення числа розпорошених іонів до загальної кількості розпорошених (вторинних)

частинок. Ця величина залежить від багатьох факторів і для одного і того ж елемента може змінюватися більш, ніж на порядок, в залежності від складу і структури зразка. Незважаючи на різноманіття пропонованих моделей, до цього часу немає можливості кількісно розрахувати міру іонізації елементів, емітованих з різних матриць. Більшість фізичних теорій дають напівкількісні співвідношення для визначення  $\gamma^\pm$ . Їх можна використовувати в конкретних часткових випадках.

Можна виділити кілька моделей.

### 1. Термодинамічна модель.

У цій моделі область розпорошення трактується як плазма, що перебуває в локальній термодинамічній рівновазі. Процес виходу з поверхні  $\Pi$  іонізованої  $M^\pm$  і нейтральної  $M^0$  частинки можна записати як



Відношення констант рівноваги першої і другої реакції дає ймовірність іонізації:

$$\begin{aligned} \gamma^+ &= \frac{n_{M^+}}{n_{M^0}} = \frac{g_{M^+}}{g_{M^0}} \exp \left[ -\frac{e}{kT} (I - \phi) \right] \\ \gamma^- &= \frac{n_{M^-}}{n_{M^0}} = \frac{g_{M^-}}{g_{M^0}} \exp \left[ -\frac{e}{kT} (I - A) \right], \end{aligned} \quad (4.4)$$

де  $g_{M^\pm}$  і  $g_{M^0}$  – статистичні ваги іонного і атомного станів,  $I$  – потенціал іонізації,  $A$  – спорідненість до електрона атома, що розпорошується,  $e\phi$  – робота виходу, тобто, енергія, що витрачається для переміщення електрона з об'єму матеріалу в вакуум.

### 2. Модель тунелювання електронів.

У цій моделі досліджується процес емісії іонів з поверхні металів. Точне рішення можна отримати з використанням квантової механіки і теорії

збурень, воно досить складне і його можна представити в аналітичному вигляді лише в деяких окремих випадках.

### 3. Модель розриву зв'язків.

Ця модель описує процес утворення іонів для розпорошених поверхонь діелектриків, електронні рівні яких являють собою дискретний спектр. Якщо атом металу утворює ковалентний зв'язок з киснем і в початковий момент знаходиться в іонізованому стані, то перехід частинки з іонізованого в нейтральний стан відбувається в точці перетину кривих термів, згідно з принципом Франка–Кондона. Імовірність відсутності нейтралізації дає формула Зинера:

$$\gamma^+ = \exp\left(-\frac{G}{v(t)}\right),$$

де  $G$  – константа,  $v(t)$  – швидкість атома. Величину  $\gamma^+$  можна знайти визначенням величини  $v(t)$  із кінетичної енергії, пов'язаної з кінетичною енергією розпорошеного іона далеко від поверхні, із потенціалу іонізації атома та спорідненості до електрону.

## 4.2 Апаратура для проведення досліджень

Установка для проведення ВІМС складається з 4 основних блоків, а саме: 1) джерело первинних іонів і система формування потоку; 2) утримувач зразка і лінзи, яка витягує вторинні іони; 3) мас-спектрометр для аналізу вторинних частинок по відношенню маси до заряду  $m/e$ ; 4) система реєстрації іонів з високою чутливістю.

Джерелом первинних іонів в більшості установок є газорозрядні або плазмові установки. Ними забезпечуються широкі межі швидкості розпорошення поверхні – від  $10^{-5}$  до  $10^3$  ат. в секунду. Поділ вторинних

частинок за  $m/e$  виконують магнітним або квадрупольним аналізатором. Для мас-аналізу вторинних іонів застосовують два основні методи: звичайний мас-спектрометр і метод прямого зображення. У першому методі аналізатор із цілком задовільною роздільною здатністю передає на високочутливий іонний детектор частину швидких вторинних іонів, що йдуть з великої площі зразка ( $\sim 1\text{мм}^2$ ). Виділені за масою вторинні частинки збираються в точковий фокус на вхідній щілині детектора.

У цьому випадку отримана інформація усереднюється по поверхні зразка і неможливо встановити, з якої точки поверхні приходять вторинні іони. У методі прямого зображення в фокальній площині аналізатора створюється іонне зображення поверхні діафрагмуванням або фотоперетворювачем. У цьому методі легко отримати інформацію про точку виходу іонів з конкретним відношенням  $m/e$ .

Всі установки ВІМС, як правило, дають можливість здійснити як аналіз поверхні, так і розподіл масових часток елементів за глибиною. Їх можна розділити на три групи за принципом їх обладнання: 1) такі, що не дають можливість здійснювати аналіз розподілу елементів на поверхні; 2) такі, що дають інформацію щодо розподілу на поверхні методом сканування іонним зондом; 3) такі, що дають інформацію щодо розподілу на поверхні методом прямого зображення. Прилади першого типу були сконструйовані для вирішення часткових аналітичних завдань і з'явилися на ранній стадії досліджень цього явища. Вони мали обмежену роздільну здатність за масами і низьку чутливість.

В установках другого типу (зі сканувальним зондом) первинний потік аналізується за масами і може бути сфокусований в пляму діаметром від 2 до 300 мкм. Схема такого приладу показана на рис. 4.4. В установках з прямим зображенням можна отримати зображення об'єкта в променях ви-

ділених за  $m/e$  іонів і візуально спостерігати розподіл елемента на поверхні. Такий прилад додатково містить відхиляючі пластинки для сканування первинного потоку за зразком. З ним можна ознайомитися в [7], гл. 6. Особливістю мас-спектрального мікроскопа є можливість спостерігати інтенсивність вторинних іонів із спеціально виділеної мікроділянки поверхні незалежно від розміру та місця розташування первинного потоку.

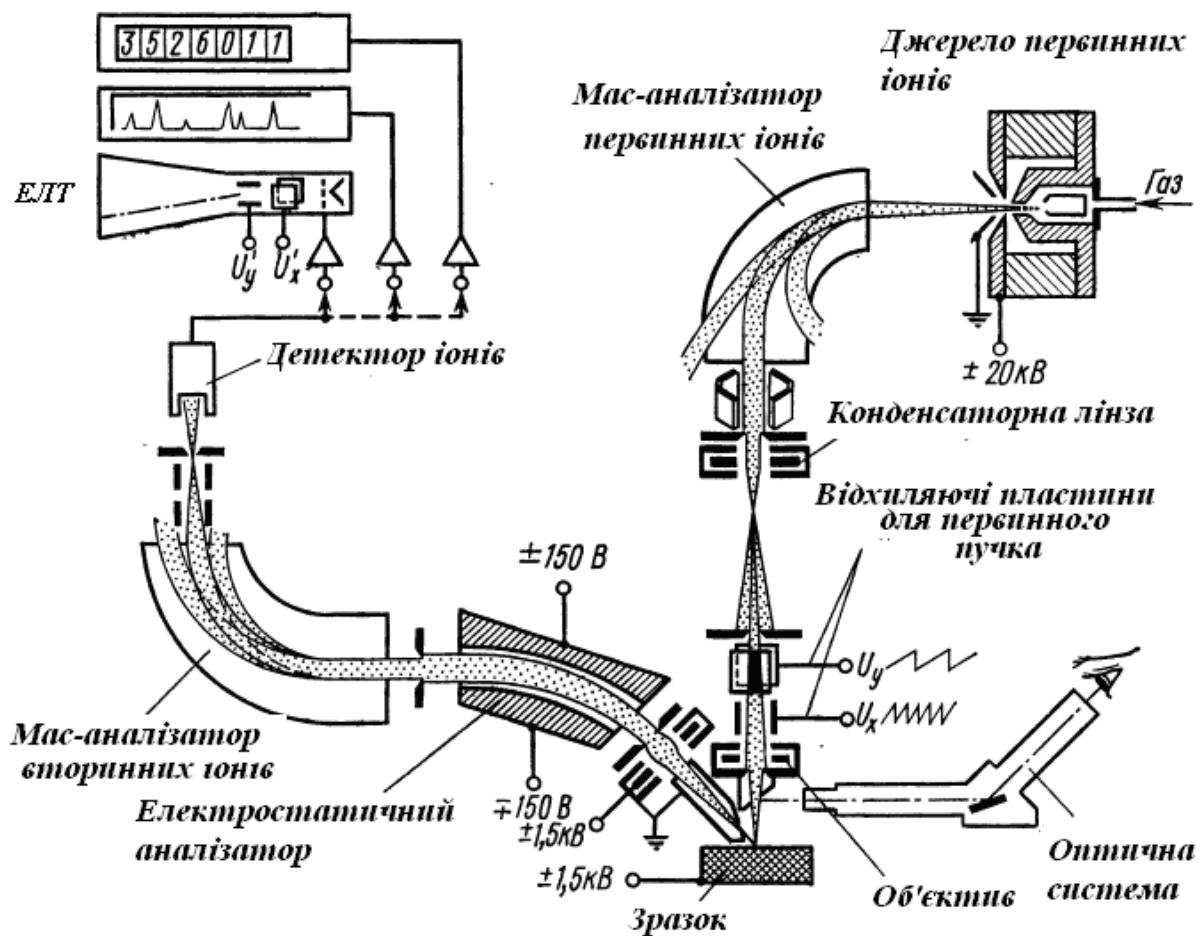


Рис. 4.4 Схема іонного мікроскопа фірми ARL [7]

### 4.3 Можливості методу

Важливе значення в питанні щодо можливості ВІМС як методу аналізу поверхні має взаємозв'язок між параметрами потоку первинних іонів, швидкістю розпорошення поверхні і порогом чутливості для елементів. Це

ілюструє графік, представлений на рис. 4.5, де показано співвідношення між струмом первинних іонів, діаметром і щільністю потоку, швидкістю розпорошення поверхні і чутливістю в стандартних умовах проведення іспиту. Швидкість видалення (число моношарів в секунду) атомів мішені для заданої енергії

іонів пропорційна щільності їх струму  $D_p$ , а поріг чутливості (мінімальна кількість елемента, яке можна виявити при відсутності перекривання піків мас-спектрометра) обернено пропорційний повному струму іонів  $I_p$ . При побудові графіка передбачалося, що площа захоплення аналізатора не менша від

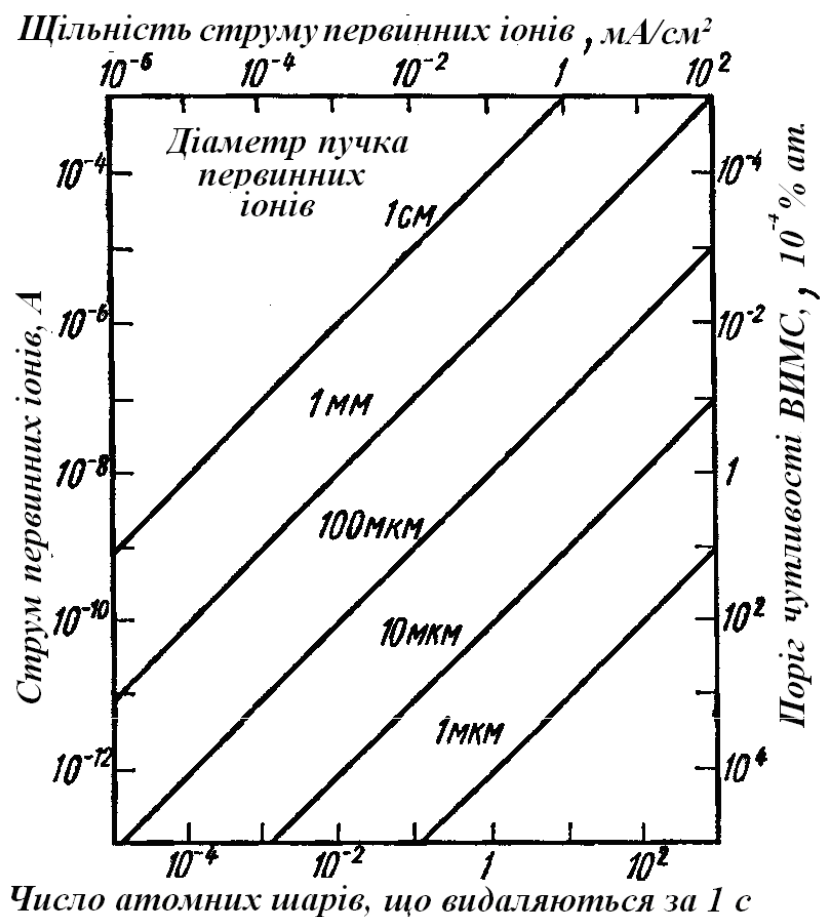


Рис. 4.5 Залежність між струмом первинних іонів, діаметром і щільністю первинного потоку, швидкістю видалення атомних шарів і порогом чутливості ВІМС

перетину потоку первинних іонів. Це зазвичай виконується, якщо діаметр області, з якої надходять іони, не менше ніж 1 мм [7].

Мінімальний рівень вмісту елемента, який можна виявити в конкретній матриці, залежить від багатьох факторів: властивості самого елемента, складу матриці, в якій цей елемент присутній, сорту первинних іонів, що потрапляють на досліджуваний зразок, тілесного кута відбору частинок,

ефективності реєстрації вторинних іонів, які проходять через аналізатор, загального фону і фону самого детектора. Майже всі (крім перших двох) факторів обумовлені конструкцією приладу. Різні дослідники, як теоретично, так і експериментально, отримували значення в межах  $10^{-9} \%$ , або  $10^{-19}$  грам. Оскільки у більшості випадків спектри ВІМС складні, необхідно на додаток до порогу чутливості вказувати тип матриці та інші параметри [7]. Експериментально встановлено, що поріг чутливості для деяких елементів в матриці обернено пропорційний струму первинних іонів  $I_p$  (див. рис. 4.5). Для мас-аналізаторів з високою роздільною здатністю поріг чутливості для багатьох елементів близько до  $10^{-9} \%$  ат.

Розпорошені частинки, залишаючи тверде тіло, мають певний розподіл за енергіями, відповідними безлічі випадкових зіткнень, що супроводжує процес розпорошення. Повний вихід продуктів розпорошення можна пов'язати зі спектром енергії виразом

$$S = \int_0^{E_{\max}} S(E) dE,$$

де  $E_{\max}$  – максимальна енергія розпорошених частинок,  $S(E)$  – вихід продуктів розпорошення з енергією  $E$ . Відповідно, спектральний вихід вторинних іонів, як позитивних, так і негативних, пов'язаний із  $S(E)$  співвідношенням:

$$S^{\pm}(E) = \gamma^{\pm}(E) \cdot S(E).$$

Повний вихід іонів  $\epsilon$ :

$$S^{\pm} = \int_0^{E_{\max}} \gamma^{\pm}(E) \cdot S(E) dE.$$

У загальному випадку сигнал  $i_A^{\pm}$ , що вимірюється (число відліків в одиницю часу) від моно-ізотопного елемента  $A$  з масовою часткою  $C_A$  в мішені



визначається виразом [5]:

$$i_A^{\pm} = C_A I_p \beta T \gamma^{\pm}(E, \theta) \Delta\Omega \Delta E, \quad (4.5)$$

де  $I_p$  – струм первинного потоку (іон/с);  $\theta$ ,  $E$  – кут і енергія системи детектування вторинних іонів, що реєструються;  $\Delta\Omega$ ,  $\Delta E$  – тілесний кут і енергетична ширина смуги пропускання приладу;  $\beta$ ,  $T$  – чутливість детектора і ефективність проходження сигналу.

Коефіцієнт вторинної іонної емісії  $S_A^{\pm}$  для елемента  $A$  залежить від багатьох факторів: стану поверхні, типу матриці, ефектів геометрії первинного потоку та ін. Зіставлення інтенсивності вторинних іонів заданого елемента з різних точок поверхні досліджуваного зразка не відображає розподіл цього елемента на поверхні. Однак, відносні вимірювання інтенсивності іонів з переходом від однієї ділянки до іншої приблизно однакові для всіх елементів. Отже, кількісні оцінки необхідно засновувати на відносних значеннях коефіцієнта  $S_A^{\pm}$ . Для розрахунку відносної масової частки атомів за інтенсивністю вторинних іонів використовують спосіб внутрішнього еталонування, коли відомі масові частки двох чи кількох елементів в пробі. Для цього необхідно стандартизувати робочі параметри приладу. Тоді величина відносного вторинного струму, розрахована із відношення до струму еталонного елемента, набуває вигляду:

$$\frac{i_A^{\pm} C_A^{-1}}{i_{\text{ет}}^{\pm} C_{\text{ет}}^{-1}} = \frac{\gamma_A^{\pm}}{\gamma_{\text{ет}}^{\pm}} = P_A; P_{\text{ет}} = 1, \quad (4.6)$$

де  $i_A^{\pm}$ ,  $i_{\text{ет}}^{\pm}$  – сигнали вторинних іонів;  $C_A$ ,  $C_{\text{ет}}$  – атомні масові частки елемента  $A$  і еталона в матриці. Для аналізованого зразка можна обчислити відносну атомну масову частку елемента:

$$\left( \frac{i_A^{\pm}}{i_{\text{ет}}^{\pm}} \right) P_A^{-1} = \frac{C_A}{C_{\text{ет}}}. \quad (4.7)$$

Всі відносні атомні масові частки можна нормувати до 100% і отримати склад матриці в атомних відсотках, за умови досяжності порога визначення для реєстрації всіх основних компонентів. Але точність таких розрахунків

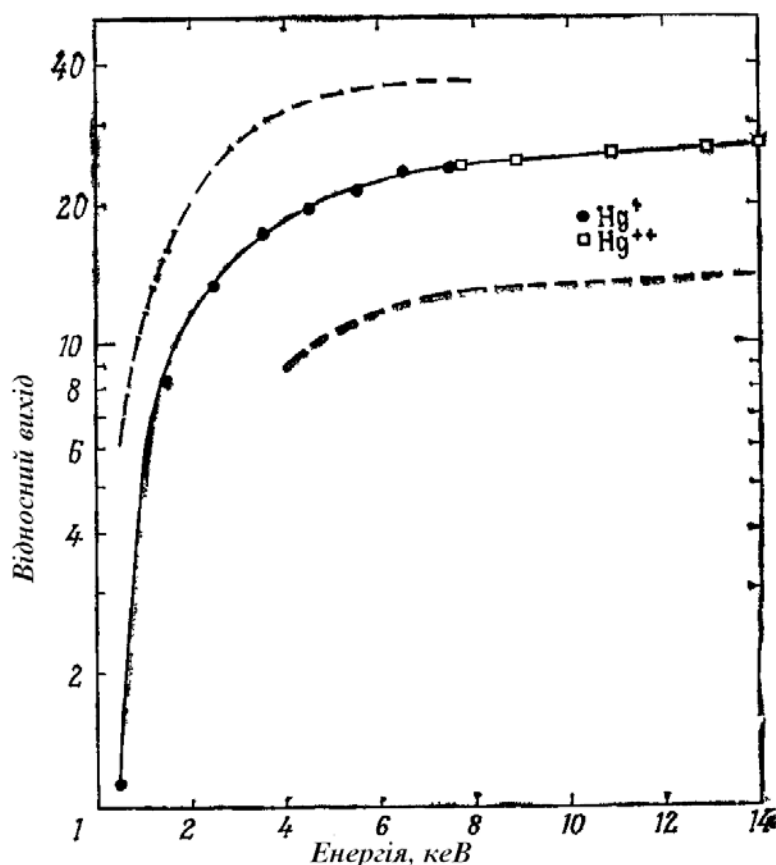


Рис. 4.6 Залежність виходу вторинних іонів  $Ta^+$  від енергії первинних іонів  $Hg^+$  [7]

ної чутливості елемента 1, 2 такі, що відношення  $\frac{P_1}{P_2}$  не залежить від матриці. Можлива емпірична оцінка  $\epsilon_s$ .

На характер вторинної іонної емісії можуть впливати характеристики первинного потоку: енергія, маса і кут падіння, щільність струму, хімічна природа первинних іонів. Енергія, маса і кут падіння первинного потоку визначають характеристики каскаду зіткнень в приповерхневій зоні конкретної мішені, що впливає як на коефіцієнт розпорошення  $S$ , так і на вели-

невелика. В певних випадках використовують емпіричні визначення  $P_A$ , які залежать від  $\epsilon_s$ , що характеризує електронні властивості поверхні, яка емітує іони. У цьому випадку найпростіший спосіб визначення  $\epsilon_s$  полягає в тому, що  $\epsilon_s = k \left( \frac{P_1}{P_2} \right)$ , де  $k$  – стала,  $P_1, P_2$  – коефіцієнти віднос-

чину  $S_A^\pm$ . Таку залежність демонструє рис. 4.6, де наведені експериментальні результати залежності виходу вторинних іонів  $Ta^+$  від енергії первинних іонів  $^{202}Hg^+$ . Коефіцієнт  $S_A^\pm$  спершу швидко зростає, а потім виходить на плато для 10 кеВ.

У процесі розпорошення крім атомарних іонів утворюються і молекулярні. Число молекулярних іонів значно менше атомарних. Молекулярні іони з енергією більше 20-30 еВ практично відсутні. При опроміненні зразка утворюються як позитивно, так і негативно заряджені іони і кластери, а також нейтральні частинки. У структурі мас-спектрів позитивних іонів одиночний пік відповідає одноразово зарядженому позитивному іону. Багаторазово заряджені іони виявляються для менших значень масового числа, кластери – для великих значень (див. рис 4.7).

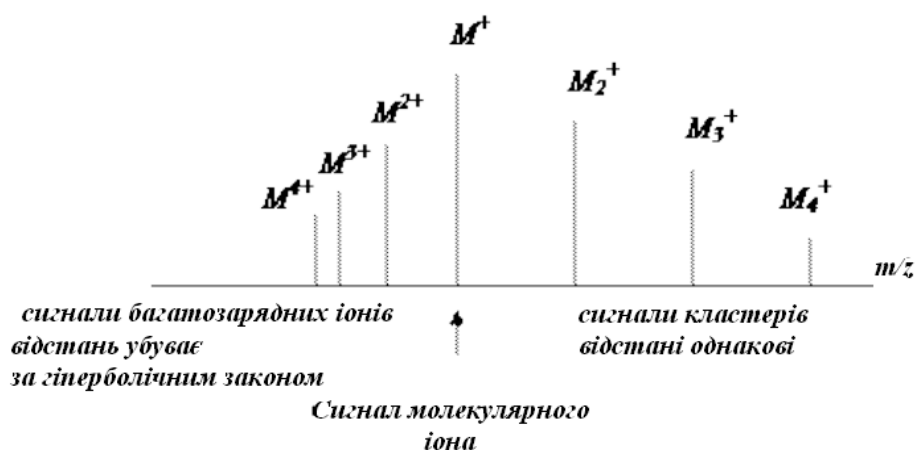


Рис. 4.7 Структура мас-спектрів позитивних іонів

Тонка структура спектра визначається ізотопним складом зразка. Так, наприклад, галій існує у вигляді двох ізотопів:  $^{69}Ga$  і  $^{71}Ga$ , відношення їх в природі 1:1. Отже, кожна лінія спектра розпадається на симетричний дублет, дублетами є і піки багатозарядних іонів. Більш складну структуру мають спектри кластерів.

Для інтерпретації спектрів необхідно мати на увазі такі обставини:

– внесок різних елементів в спектр адитивний і пропорційний ефектив-

ності розпорошення елементів, що визначаються в зразку;

- лінії, відповідні однозарядному іону, найбільш інтенсивні;
- положення піків, які відповідають багатозарядним іонам і кластерам, характеризуються певною кратністю, а особливості ізотопного складу породжують певні структури мультиплетів.

На рис. 4.8 показаний характерний мас-спектр позитивних і негативних іонів, отриманий для двох зразків неіржавіючої сталі.

Застосування ВІМС для вивчення речовин можна розбити на п'ять широких областей [7]: дослідження поверхні; отримання глибинних профілів масових часток; дослідження розподілу елементів на поверхні; мікроаналіз; аналіз в об'ємі твердих тіл.

В області аналізу поверхонь ВІМС застосовують для ідентифікації поверхневих атомів і молекул; для вивчення динаміки поверхневих явищ; для виявлення поверхневих забруднень. Поріг визначення (поріг чутливості) може становити  $10^{-6}$  нано-атомного шару. Досліджують закономірності каталізу, явища корозії, адсорбції, дифузії.

Пошарове травлення – ефективний спосіб отримання розподілу елементів поблизу поверхні або межі двох середовищ, зміни розподілу масових часток за глибиною зразка. Межа роздільної здатності за глибиною менше  $50 \text{ \AA}$ , поріг чутливості менше  $10^{17}$  ат/см.

Створення приладів ВІМС типу мас-спектрального мікроскопа і растрового мікрозонда уможливило досягти більшої чутливості, проводити ізотопний і поверхневий аналіз, виявляти елементи з малим  $z$ . Методом ВІМС проводять аналіз загального складу в об'ємі твердого тіла і визначення складу в окремих точках – діаметр мікро-області менше 25 мкм. Використовують ВІМС також для виявлення залишків різних елементів в зернах мікровідколу.

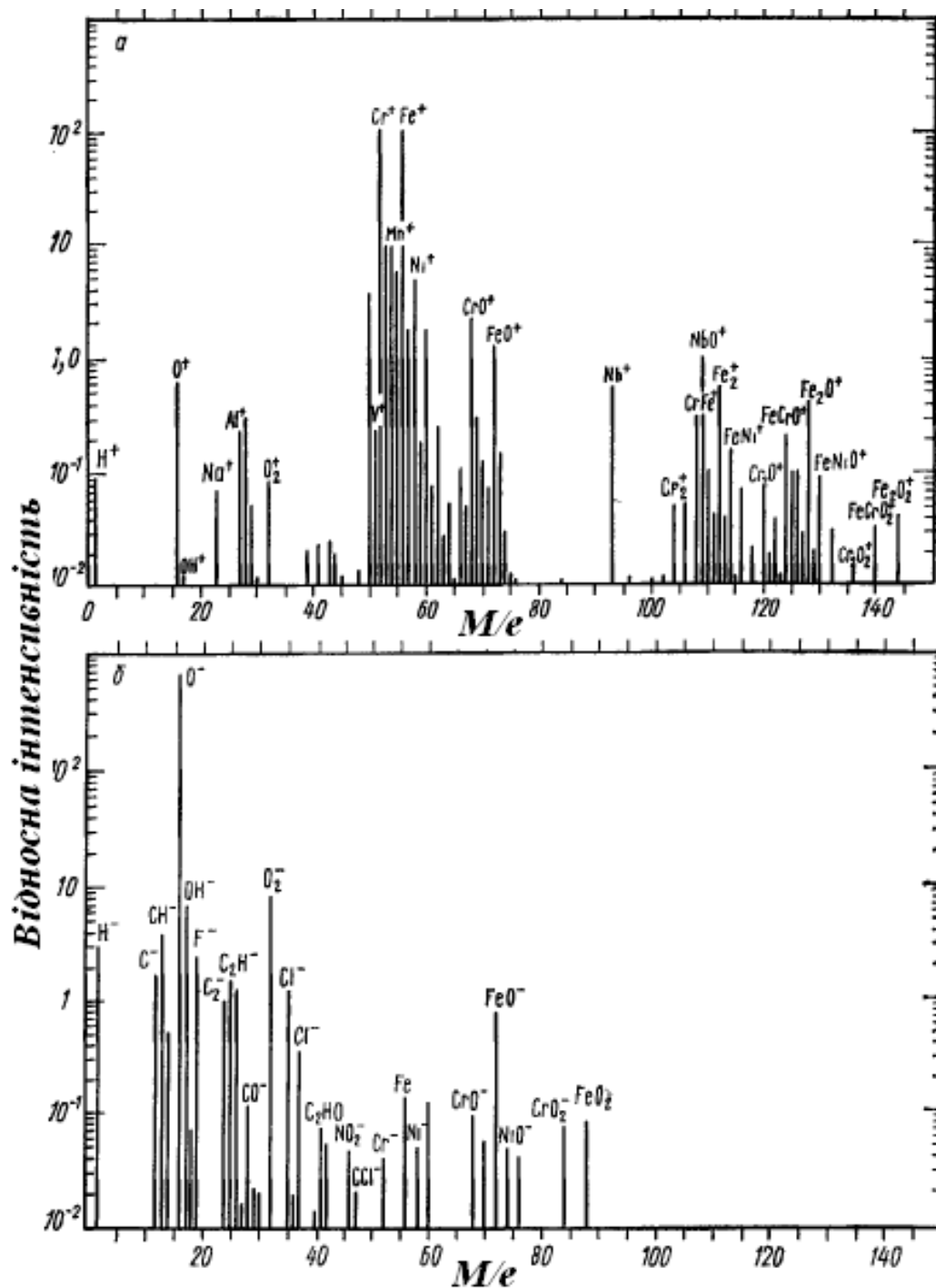


Рис.4.8 Характерні мас-спектри позитивних (а) і негативних (б) іонів проб неіржавіючої сталі

Внаслідок того, що ефективність процесів розпорошення може бути досить високою, а мас-спектрометри досить чутливі, метод ВІМС забезпечує набагато більшу чутливість до хімічних елементів на поверхні, ніж оже-спектроскопія [1]. До недоліків методу слід віднести те, що він є

руйнівним, тому що перш, ніж зафіксувати іони елемента, вони мають бути вибиті з твердого тіла. Недоліком також є те, що його чутливість змінюється з переходом від елемента до елемента і від однієї кристалічної матриці до іншої (для одного і того ж елемента). Зміни можуть досягати декількох порядків.

У деяких дослідженнях, коли вихід вторинних іонів може змінюватися на три порядки в залежності від складу матриці, для аналізу використовують розпорошені вторинні нейтральні частинки, ВНМС [7]. У цьому методі процеси емісії (розпорошення) та іонізації (передачі заряду) мають бути розділені так, щоб іонізація розпорошених нейтральних атомів відбувалася після їх емісії з поверхні зразка. Для цього в звичайній установці встановлюють іонізаційну плазмову камеру перед мас-спектрометром. Сітки між зразком і камерою працюють як електричні діафрагми, не дозволяючи іонам обох знаків входити в камеру або залишати її. Тому в іонізаційну камеру потрапляють лише нейтральні частинки. Іонізація нейтральних частинок в камері може проводитися з використанням розрідженої плазми. Для цього можна використовувати потужні лазери.

Розглянемо приклади застосування методу ВІМС для різних досліджень. Автори [92] обговорюють нові можливості підвищення роздільної здатності за глибиною для пошарового елементного аналізу напівпровідникових гетероструктур методом ВІМС на установці TOESIMS-5. З використанням оптичного профілометра Talysurf CCI -2000 для контролю форми і шорсткості кратера розпорошення проведено детальний аналіз вкладів артефактів іонного розпорошення і апаратурних ефектів в роздільної здатності за глибиною. Встановлено, що використання іонів  $\text{Cs}^+$  для розпорошення уможливорює мінімізувати розвиток шорсткості при пошаровому аналізі структур GeSi/Si аж до глибини 1.0-1.5 мкм. Показано, що викори-

стання вторинних кластерних іонів  $\text{Ge}_2^-$  і  $\text{Ge}_3^-$  замість  $\text{Ge}_1^-$  і  $\text{Ge}^+$  дає можливість знизити величину перехідних областей в реєстрованих профілях.

Досліджували можливість використання багатоатомних іонів як первинних частинок для профілювання твердотільних гетероструктур методом вторинно-іонної мас-спектрометрії [93]. Показано, що бомбардування мішені іонізованим кластером кисню  $\text{O}_n^+$  ( $n = 3, 4$ ) дозволяє знизити питому енергію удару в перерахунку на первинний атом і тому досягається істотне поліпшення роздільної здатності за глибиною. Показана можливість потоку первинних іонізованих кластерів виду  $\text{O}_n^+$  ( $n = 3, 4$ ) з питомою енергією удару аж до 1 кеВ/ат при використанні стандартного джерела іонів, забезпеченого магнітним мас-сепаратором, і магнітно-секторного вторинно-іонного мас-спектрометра. ВІМС-профілювання тестової структури  $\text{O}_3^+$  з питомою енергією 1 кеВ/ат показала високу роздільну здатність за глибиною. Порівнювали експериментальні дані з комп'ютерним моделюванням процесу іонного розпорошення з використанням DITRIS.

Наведені результати вивчення покриттів системи CrN-Al, що формуються в умовах осадження хрому з одночасним опроміненням іонами N з енергією 30 кеВ при 300 градусах C [94]. Показано, що для використання певних методичних підходів метод ВІМС може бути з успіхом застосований для детального аналізу розподілу металевих і газоподібних домішок втілення в перехідній зоні покриття – підкладка. Виявлено, що іонне бомбардування в процесі осадження приводить до формування широкої перехідної зони між підкладкою і покриттям, вільної від газоподібних домішок і лужних металів.

Отже, висока чутливість до більшості елементів, можливість реєстрації атомів з малими  $Z$ , висока роздільна здатність за глибиною при вимірі профілів масових часток та ін. надають ВІМС унікальні можливості.

## Питання для самоконтролю

1. Вкажіть основні фізичні параметри, що характеризують метод ВІМС.
2. Як визначається коефіцієнт вторинної іонної емісії і які процеси його утворюють?
3. Як здійснюється емісія вторинних іонів, які частинки переважають у мас-спектрах вторинних частинок і чому?
4. Назвіть характеристики первинного потоку, що можуть прямо чи побічно впливати на вторинну іонну емісію.
5. Опишіть фізичні моделі, що існують для кількісного опису ймовірності іонізації.
6. Чому відсутня строга загальна теоретична модель для опису усіх явищ, що супроводжують появу вторинних іонів у разі взаємодії досліджуваного зразка з потоком частинок високих енергій?
7. Назвіть основні вузли апаратури для проведення ВІМС та їх характерні особливості і параметри під час проведення аналізу.
8. Чому можна вважати, що ВІМС є поверхнево-чутливим методом і придатним для аналізу поверхонь?
9. Якими кількісними показниками можна характеризувати можливості методу?
10. Чим визначається тонка структура спектрів вторинної іонної емісії? Що необхідно мати на увазі під час інтерпретації спектрів?
11. Охарактеризуйте можливості кількісного аналізу складу поверхонь за допомогою методу ВІМС.
12. Який основний недолік методу? Чому у деяких дослідженнях використовують для аналізу розпорошені вторинні нейтральні частинки?
13. Наведіть приклади застосування методу ВІМС в дослідженнях.
14. В чому унікальність ВІМС, як поверхневого методу?



## РОЗДІЛ V

### МІКРОСКОПІЯ І МІКРОАНАЛІЗ

#### 5.1 Растрова електронна мікроскопія

##### 5.1.1 Основні поняття

Електронна мікроскопія – сукупність електронно-зондових методів дослідження мікроструктури твердих тіл, їх локального складу і мікрополів (електричних, магнітних) за допомогою електронних мікроскопів (ЕМ), тобто приладів, в яких для отримання збільшених зображень використовують електронний пучок – потік електронів. Електронна мікроскопія включає також методики підготовки досліджуваних об'єктів, обробки і аналізу отриманої інформації.

Розрізняють два основних напрямків електронної мікроскопії: трансмісійну (просвічувальну) і растрову (сканувальну), які використовують відповідні ЕМ. Відомі також відбивна, емісійна, оже-електронна, Лоуренсова, та ін. види ЕМ.

Введемо основні поняття ЕМ [27].

**Електронний промінь** – спрямований потік прискорених електронів, застосовуваний для просвічування зразків або збудження в них вторинних випромінювань.

**Прискорювальна напруга** – напруга між електродами електронної гармати, що задає кінетичну енергію електронного потоку.

**Розділення, роздільна здатність** – найменша відстань між двома елементами мікроструктури, видимими на зображенні окремо.

**Світлопольне зображення** – збільшене зображення, сформоване електронами, які пройшли через пробу з малими енергетичними втратами. Структура зображується на екрані електронно-променевої трубки (ЕПТ)

темними лініями і плямами на світлому фоні.

**Темнопольне зображення** – формується розсіяними від досліджуваної речовини електронами (основний первинний потік електронів у цьому випадку відхиляють або екранують) і використовується для вивчення об'єктів, що сильно розсіюють (наприклад, кристалів). Виглядає як негатив світлопольного зображення.

**Контрастування** – обробка за допомогою певних методів досліджуваних зразків для підвищення загального контрасту зображення і виділення окремих елементів їх структури.

**Відтінення** – фізичне контрастування мікрочастинок, макромолекул, вірусів, що складається в тому, що на зразок у вакуумній установці напильється тонка плівка металу. Ділянки, на які не напильються, тіні, формують контур частинок і дають можливість виміряти їх висоту.

**Репліка** – тонка, прозора для електронів плівка з полімеру або аморфного вуглецю, що повторює мікрорельєф об'єкта або його відколу.

**Сканування** – послідовне опромінення досліджуваної поверхні вузьким електронним потоком – зондом за допомогою розгортки (в трансмісійних приладах все поле зору опромінюється одночасно).

**Розгортка** – періодичне відхилення електронного променя по осям  $x$ ,  $y$  з метою формування електронного растру.

**Растр** – система ліній сканування на поверхні зразка і на екрані ЕПТ.

### 5.1.2 Види електронних мікроскопів

**1. Просвічувальний електронний мікроскоп.** Це прилад, в якому потік первинних електронів з джерела (гармати, електронний промінь) пропускають через ультратонкий зразок, щоб взаємодіяти з ним. Образ, що формується з електронів, які пройшли через зразок, збільшується,

посилюється лінзами і виводиться на екран.

**2. Растровий електронний мікроскоп (Scanning Electron Microscope, SEM)** – прилад, що дає можливість отримувати зображення поверхні зразка з великою роздільною здатністю (менше 1 мкм). Ряд додаткових методів дозволяє отримати інформацію про кількісний та якісний хімічний склад приповерхневих шарів.

**3. Відбивний електронний мікроскоп** – вакуумний електронно-оптичний прилад для спостереження і фотографування до 106-кратного збільшення об'єкта, отриманого за допомогою пучків електронів, прискорених до високих енергій. Роздільна здатність електронного мікроскопа в кілька разів більше звичайного оптичного; межа розділення становить 0.01 – 0.1 нм.

**4. Растровий трансмісійний (просвічувальний) електронний мікроскоп** – комбінація відповідно растрового і просвічувального електронних мікроскопів.

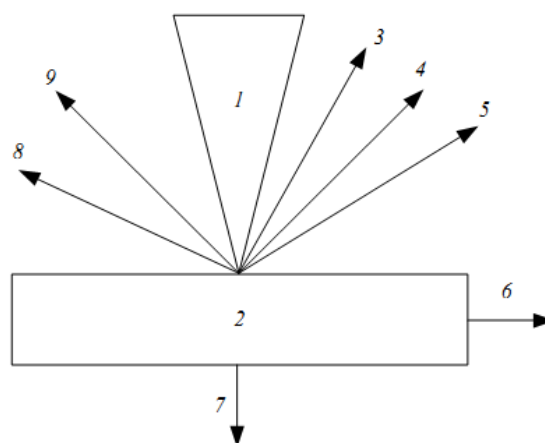
**5. Фотоемісійний електронний мікроскоп** – електронно-оптичний мікроскоп, в якому зображення формується потоком частинок що випускаються поверхнею об'єкта накладенням сильного електричного поля, або при його нагріванні, і т.п.

**6. Сканувальна зондова мікроскопія (СЗМ)** – один із потужних сучасних методів дослідження морфології і локальних властивостей поверхні твердого тіла з високою роздільною здатністю. У СЗМ дослідження поверхні проводиться спеціальними зондами у вигляді голок, робоча частина яких (вістря) має розміри близько 0.1-10 нм. Розвиток сканувальної мікроскопії став основою для розвитку нових методів в нанотехнології – технології створення структур з нанометровим масштабом. Різновидами СЗМ є тунельний мікроскоп (СТМ), винайдений Г. Біннінгом і Г. Рорером в 1981 році, і атомно-силовий мікроскоп (АСМ),

винайдений в 1986 році, а також інші різновиди мікроскопів, які мають схожі принципи роботи: магнітно-силовий мікроскоп (МСМ), електросиловий мікроскоп (ЕСМ), ближньопольний оптичний мікроскоп (БОМ).

### 5.1.3 Растрова (сканувальна) електронна мікроскопія

Принцип дії растрових мікроскопів заснований на декількох ефектах, що виникають при опроміненні поверхні досліджуваного об'єкта тільки сфокусованим потоком електронів – зондом. В результаті взаємодії потоку електронів з речовиною генеруються різні сигнали. Взаємодії можна в основному розділити на два класи, або два типи [10]: 1) пружні взаємодії, які впливають на траєкторію електронного потоку без істотної зміни їх енергії; 2) непружні процеси, при яких відбувається передача енергії твердому тілу, що приводить до появи вторинних електронів, оже-електронів, характеристичного і безперервного рентгенівського випромінювання, довгохвильового електромагнітного випромінювання у видимій, ультрафіолетовій та інфрачервоній областях спектру, електронно-діркових пар, коливань решітки (фононів) і електронних коливань (плазмонів). В принципі всі ці явища можуть бути використані для отримання інформації щодо природи об'єкта – його форми, хімічного



**Рис. 5.1 Взаємодія електронного потоку з речовиною: 1–електронний потік; 2–об’єкт; 3–відбиті електрони; 4–вторинні електрони; 5–оже-електрони; 6–струм поглинених електронів; 7–електрони, які пройшли; 8–катодолумінесцентне випромінювання; 9–рентгенівське випромінювання**

складу, кристалічної структури, електронної структури, внутрішніх полів та ін. Для отримання зображення поверхні використовують, як правило, вторинні, відбиті і поглинені електрони. Схематично основні процеси взаємодії електронів з мішенню показані на рис. 5.1.

Розглянемо більш докладно процеси, які відбуваються при взаємодії спрямованого потоку електронів з досліджуванним об'єктом [10].

### 5.1.3.1 Взаємодія електронного потоку з речовиною

Основним типом взаємодії електронного потоку з мішенню в ЕМ є розсіювання електронів.

Параметри потоку електронів електронної гармати – це: діаметр, струм, розбіжність потоку. Траєкторії електронів майже паралельні, розбіжність пучка не перевищує  $10^{-2}$  рад. ( $0.5^\circ$ ), діаметр потоку від 5 мм до 1 мкм. Через розсіювання електронів діаметр області зчитування інформації не збігається з діаметром потоку. Переріз або взаємодію розсіювання можна визначити так:

$$\sigma = \frac{N}{n_M n_\Pi}, \quad (5.1)$$

де  $N$  – число зіткнень в одиниці об'єму;  $n_M$  – число атомів в одиниці об'єму мішені;  $n_\Pi$  – число частинок, що падають на одиницю площі.

Переріз можна розглядати як ефективний розмір атома для даного типу взаємодії. З перерізу процесу можна розрахувати середню довжину вільного пробігу – середню відстань, яку проходить електрон між зіткненнями:

$$\lambda = \frac{A}{N_O \rho \sigma}, \quad (5.2)$$

де  $A$  – атомна вага;  $N_O$  – число Авогадро;  $\sigma$  – переріз взаємодії,

$\rho$  – густина речовини. Розглянемо далі процес розсіювання електронів.

Розсіювання електрона можна розділити на два типи – пружне і не пружне. Пружним розсіюванням змінюється напрямок швидкості електрона, а її величина залишається незмінною, кінетична енергія також не змінюється. Пружне розсіювання здійснюється в результаті зіткнень електрона високої енергії з ядрами атомів мішені, частково екранованих зв'язаними електронами. Переріз пружного розсіювання описують моделлю Резерфорда:

$$\sigma(> \varphi_0) = 1.62 \cdot 10^{-20} \frac{Z^2}{E^2} \operatorname{ctg}^2 \frac{\varphi_0}{2}, \quad (5.3)$$

де  $\sigma(> \varphi_0)$  – ймовірність розсіювання на кут, більший, ніж  $\varphi_0$ ;  $Z$  – атомний номер атома, що розсіює;  $E$  – енергія електронів (у кілоелектронвольтах).

При непружному розсіянні енергія первинного електронного потоку передається атомам і електронам мішені, і кінетична енергія електрона з потоку зменшується. Основні процеси, що приводять до цього, такі:

- а) збудження плазмонів – збудження коливань газу вільних електронів;
- б) збудження електронів провідності, що приводить до емісії повільних вторинних електронів – вивільненню слабо зв'язаних електронів зони провідності;
- в) іонізація внутрішніх оболонок – вивільнення сильно зв'язаних електронів з внутрішніх оболонок, що залишає атом іонізованим в високоенергетичному стані. Релаксація цього стану породжує емісію характеристичного рентгенівського випромінювання і появу оже-електронів;
- г) поява гальмівного або безперервного рентгенівського випромінювання гальмуванням в кулонівському полі атома електрона з високою енергією. Гальмівне рентгенівське випромінювання утворює безперервний спектр від нуля до енергії первинного електронного потоку;
- д) збудження фотонів.

Непружне розсіювання здійснюється багаторазовими дискретними процесами з різною ймовірністю і має багатоступеневий характер. Опис траєкторії електронів в таких багаторазових випадкових актах зазвичай проводиться в рамках методу Монте-Карло. Для опису безперервних втрат енергії в припущенні їх безперервності можна використовувати співвідношення Бете, отримане з квантово-механічних уявлень. Втрати енергії на одиницю довжини в твердому тілі  $dE/dx$  становить:

$$\begin{aligned}\frac{dE}{dx} &= -2\pi e^4 N_0 \left( \frac{z\rho}{AE_m} \right) \cdot \ln \left( \frac{1.166E_m}{J} \right) = \\ &= -7.85 \cdot 10^4 \cdot \left( \frac{z\rho}{AE_m} \right) \cdot \ln \left( \frac{1.166E_m}{J} \right),\end{aligned}\quad (5.4)$$

де  $e$  – заряд електрона;  $N_0$  – число Авогадро;  $z$  – атомний номер;  $A$  – атомна вага;  $\rho$  – густина;  $E_m$  – середня енергія електрона на відрізок у кілоелектронвольтах;  $J$  – середній потенціал іонізації:

$$J = (9.76z + 58.5z^{-0.19}) \cdot 10^{-3} \text{ (кэВ)},$$

$x$  – пройдена відстань уздовж траєкторії.

Для опису середніх втрат енергії використовують ще вираз для середньої гальмівної здатності:

$$S = -\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx}. \quad (5.5)$$

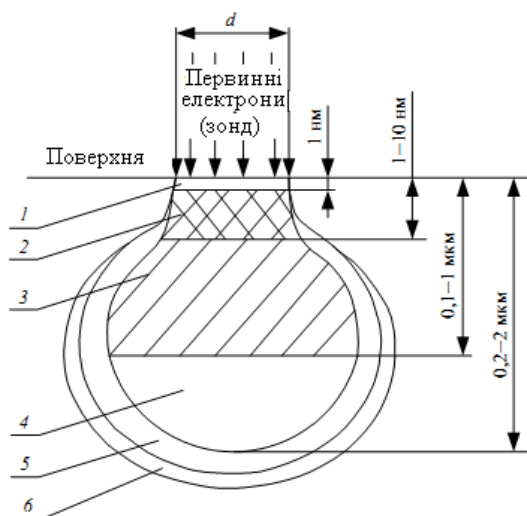
Звідси можна визначити повну довжину пробігу електрона в мішені. Вона буде складатися з відрізків траєкторій між кожними двома сусідніми за часом актами взаємодії. Вираз для повної довжини пробігу електрона було отримано Канайо і Окаяма з урахуванням повного перерізу розсіювання, що враховує як пружні, так і непружні взаємодії і має вигляд:

$$R = 0.0276 \cdot E^{1.67} \left( \frac{A}{z^{0.889} \rho} \right). \quad (5.6)$$

Слід зауважити, що повна довжина пробігу не збігається з глибиною проникнення електронів у мішень. Наведені формули є наближеними і можуть бути використані тільки для оцінки відповідних величин.

Процеси пружного і непружного розсіювання конкурують між собою. Для пружного розсіювання характерно відхилення електронного потоку від його початкового напрямку. Непружне розсіювання значно зменшує енергію електронного потоку доти, поки він не захоплюється твердим тілом, і це обмежує довжину пересування електрона в твердому тілі. Область втрати енергії називають областю взаємодії.

Схематично область взаємодії можна представити так, як показано на рис. 5.2. Схема генерації різних видів випромінювань під впливом електронного потоку виглядає як груша. На цій ділянці первинні електрони потоку розсіюються в усіх напрямках, всередині зразка відбувається розши-



**Рис. 5.2 Область сигналів при опроміненні мішені потоком електронів. Області генерації: 1 – оже-електрони; 2 – вторинні електрони; 3 – відбиті електрони; 4 – характеристичне рентгенівське випромінювання; 5 – гальмівне рентгенівське випромінювання; 6 – флуоресценція**

поблизу точки падіння потоку, а далі ця щільність втрат зменшується

рення потоку електронів, і це збільшує площу виходу електронів на поверхні зразка в порівнянні з площею первинного потоку. Грушовидна форма області взаємодії підтверджується експериментально [10]. Таку ж форму області взаємодії підтверджують розрахунки методом Монте-Карло. На рис. 5.3 зображені контури постійної щільності втрат, отримані експериментально, і розраховані методом Монте-Карло. Видно, що області взаємодії мають ядро з високою щільністю втрат

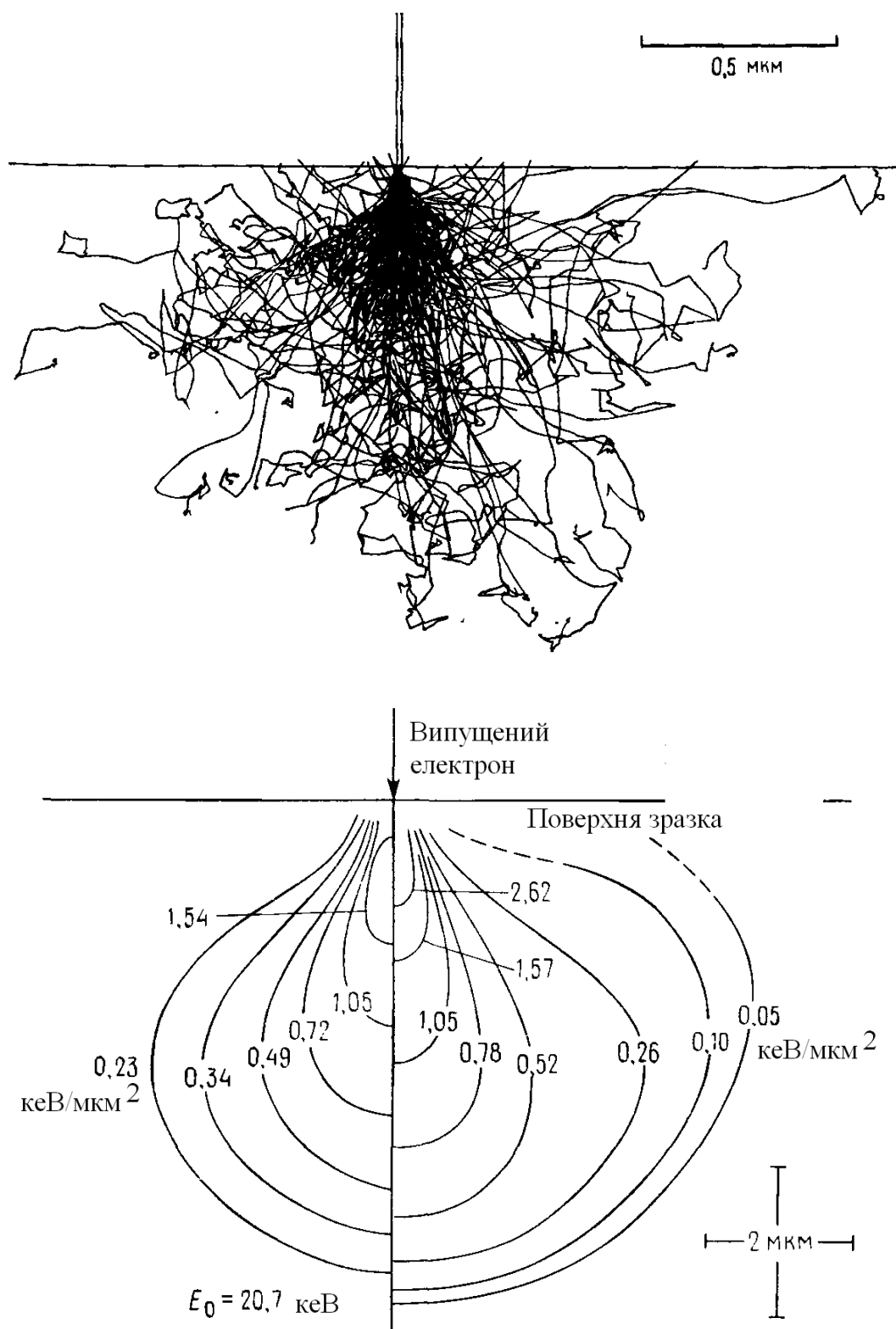


приблизно сферично симетрично (радіально). З розрахунків виходить, що лінійні розміри області взаємодії з фіксованими енергіями потоку зменшуються із зростанням атомного номера. Це пов'язано із зростанням перерізу пружного розсіювання, як витікає з (5.3). У мішенях з високим  $z$  електрони зазнають більше пружних зіткнень на одиницю довжини, ніж в мішенях з низьким  $z$ . Для великих  $z$  глибина проникнення в тверде тіло зменшується, а для малих  $z$  траєкторії менше відхиляються від початкового напрямку, що приводить до більш глибокого проникнення. Область з більшою щільністю траєкторій змінює форму від грушоподібної для малих  $z$  до майже сферичної для великих  $z$ .

Розмір області взаємодії залежить від енергії випущених електронів за законом  $\sigma \sim 1/E^2$ , де  $\sigma$  – переріз пружного розсіювання. Збільшення її розмірів з ростом енергії потоку виходить з аналізу рівнянь (5.3), (5.4), тому що швидкість втрати енергії на прохідному шляху  $dE/dx \sim 1/E$ . Електрони з більш високими енергіями можуть проникати на великі глибини: у них зберігається велика частина початкової енергії на одному і тому ж відрізку шляху. Як показали розрахунки [10], форма області взаємодії зі зміною енергії практично не змінюється. Зміна кута падіння початкових електронів змінює форму області взаємодії: зі збільшенням кута область стає меншою, що пов'язано зі збільшенням ймовірності розсіюватися вперед. Довжина пробігу електронів в твердому тілі залежить від  $z$  і енергії початкових електронів, і коливається від сотих до десятих доль мікрометрів.

### **5.1.3.2 Пружні розсіювання електронів**

Експериментально встановлено, що частина електронів потоку вилітає з мішені. За даними [10], кількість їх становить до 30 % від потоку.



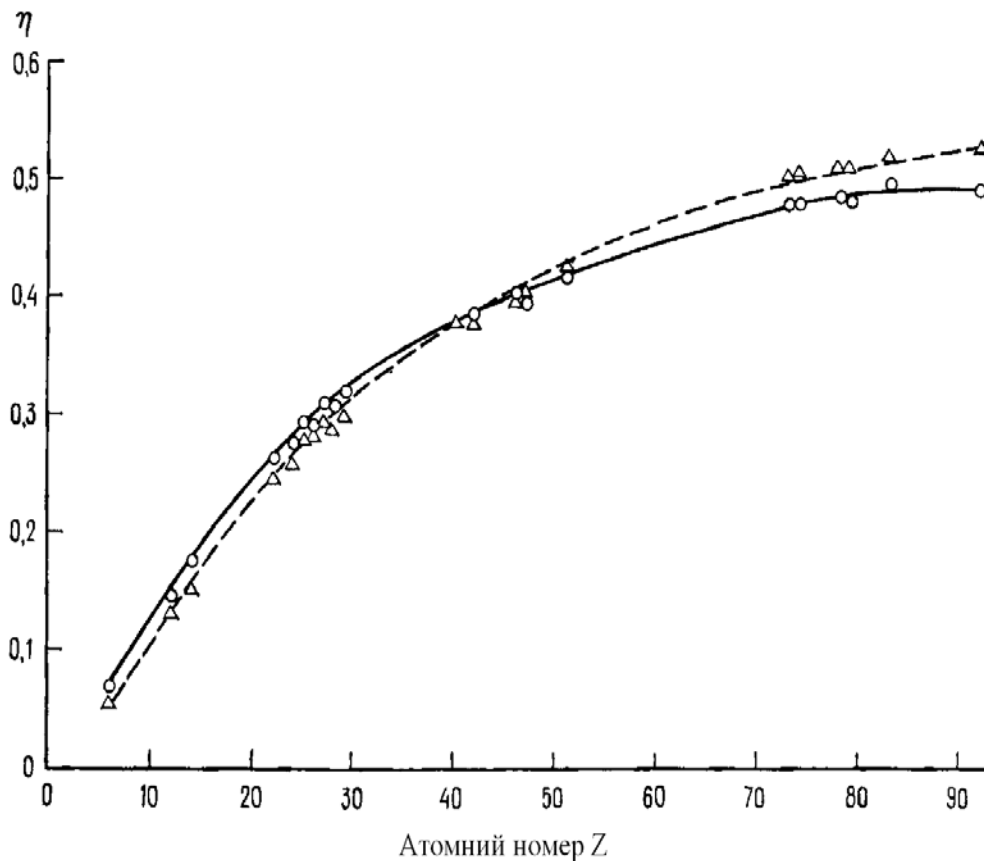
**Рис. 5.3 Електронні траєкторії, отримані моделюванням методом Монте-Карло взаємодії пучка із залізною мішенню при 20 кеВ (зверху) та розподіл (знизу) в мішені втрат енергії – розрахункові (ліворуч) і експериментально виміряні (праворуч)**

Електрони первинного потоку, що вилітають, утворюються при їх розсіюванні на великі (до  $90^\circ$ ) кути в результаті однократного пружного розсіювання, або багаторазовим розсіянням на малі кути. Первинні електрони після кількох взаємодій з атомами мішені втрачають свою енергію, змінюють траєкторію і залишають зразок. Область генерації відбитих електронів значна і залежить від довжини пробігу електронів в матеріалі зразка. Розмір області може змінюватися від 0,1 до 1 мкм. Вихід цих електронів знаходиться на відносно великих відстанях від місця падіння первинного потоку, тому перетин отримання сигналу більше перетину зонда. Оскільки відбиті електрони використовують для отримання зображення, то роздільна здатність РЕМ в режимі реєстрації відбитих електронів невелика і змінюється в залежності від напруги і  $z$  мішені. Це слід враховувати, коли отримується зображення відбитими електронами. Коефіцієнт відбиття електронів  $\eta$  визначають як відношення числа відбитих електронів  $n_{\text{ве}}$  до числа випущених на мішень:  $\eta = n_{\text{ве}}/n_e$ . Моделювання методом Монте-Карло показує, що процес відображення виконується завдяки послідовному пружному розсіюванню, коли напрямок руху достатній для виходу електрона із зразка. При нормальному падінні електрон може розсіятися на кути більші, ніж  $90^\circ$ , та вилетіти із зразка після однократного розсіювання. Відбиті електрони є корисним сигналом для отримання зображення в РЕМ. Коефіцієнт відображення залежить від  $z$  за співвідношенням:

$$\eta = -0.0254 + 0.016z - 1.86 \cdot 10^{-4} z^2 + 8.3 \cdot 10^{-7} z^3. \quad (5.7)$$

Графічна інтерпретація цієї залежності показана на рис. 5.4. Коефіцієнти відбиття слабо залежать від енергії, що стає зрозумілим з рівнянь (5.3) і (5.4), тому що збільшення довжини вільного пробігу при пружному розсіянні для високих енергій призводить до більш глибокого проникнення

в мішень. Швидкість втрати енергії зменшується, а здатність електрона продовжувати рух в мішені і вилетіти з неї пов'язані з його енергією. Для складних мішеней з атомами різних елементів з цілком достатнім наближенням можна використовувати величину середнього коефіцієнта відбиття  $\bar{\eta} = \sum_i C_i \eta_i$ , де  $C_i$  – масова частка атомів різних елементів мішені.



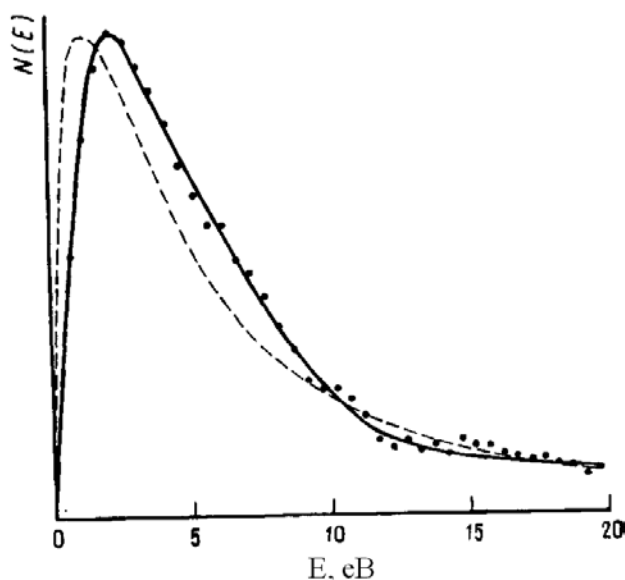
**Рис. 5.4 Залежність коефіцієнта віддзеркалення від атомного номера для різних енергій потоку: суцільна лінія 10 кеВ, пунктир – 40 кеВ**

Коефіцієнт відображення залежить від кута падіння електронів, а розподіл відбитих електронів, виведених на поверхню, відповідає косинусу кута напрямку вимірювання. Потік електронів, що вилітають, має певний енергетичний і просторовий розподіл [10]. Глибина виходу відбитих електронів з різних експериментальних оцінок становить приблизно 0.3 від довжини пробігу за моделлю Канайо–Окаями.

### 5.1.3.3 Непружні розсіювання електронів

Енергія розсіяного всередині мішені потоку електронів розподіляється між різними вторинними процесами, які використовують як джерело інформації в мікроскопії і мікроаналізі. Непружні взаємодії характеризуються утворенням вторинних електронів, характеристичного і гальмівного рентгенівського випромінювання, електромагнітного випромінювання в видимому і інфрачервоному діапазонах.

Вторинними називають електрони, які вилітають із зразка з енергією,



**Рис. 5.5 Розподіл вторинних електронів за енергіями, розрахунок (пунктир) і вимірювання (суцільна лінія)**

меншою ніж 50 eV, тобто з дуже малою енергією. Вони виникають в результаті взаємодії між високоенергетичними електронами потоку і слабо зв'язаними електронами провідності. Під час взаємодії відбувається передача електронам провідності тільки кілька електрон-вольт енергії. Кількість вторинних електронів мало залежить від атомного номера елемента

мішені і визначається кутом падіння потоку початкових електронів. Розподіл вторинних електронів за енергіями має максимум для енергій 3-5 eV, який різко спадає зі збільшенням енергії (рис. 5.5). Вторинні електрони мають малу глибину виходу, що і є наслідком їх низької кінетичної енергії під час утворення. Імовірність їх вильоту зменшується з глибиною за експоненціальним законом

$$P \sim \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right),$$

де  $x$  – глибина народження вторинних електронів,  $\lambda$  – середня довжина вільного пробігу вторинних електронів. Глибина виходу вторинних електронів – це лише мала частка довжини пробігу первинного потоку (для металів  $\sim 1\%$ ).

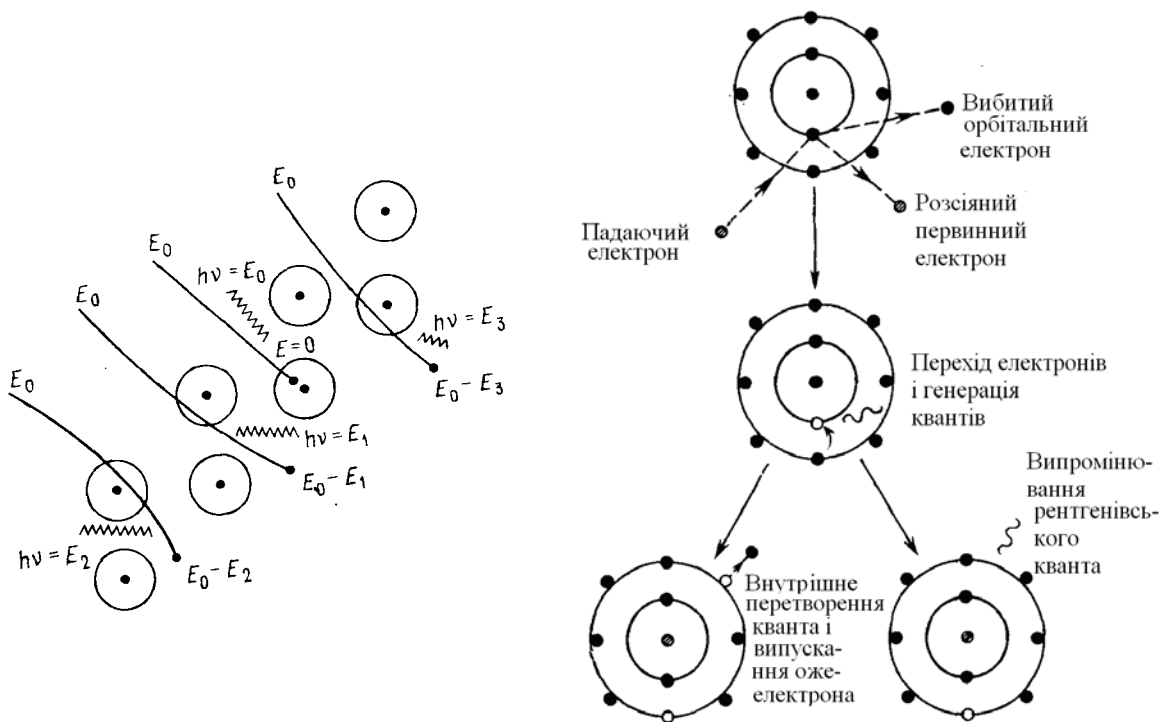
Вторинні електрони зароджуються всередині всієї області взаємодії електронів потоку в зразку. Ті, що утворюються на відстані від поверхні, що дорівнює середній глибині виходу, несуть інформацію, яку може зафіксувати оператор приладу. Зареєстровані вторинні електрони можуть бути утворені як первинними електронами потоку при вході в зразок, так і відбитими електронами під час їх вильоту. Щільність вторинних електронів, що генеруються первинним потоком, набагато перевищує щільність вторинних електронів, що генеруються відбитими електронами. Вторинні електрони, створені скануючим по мішені потоком, схильні до дії локальних поверхневих неоднорідностей, і несуть про це інформацію в зображенні. Відносні внески цих двох процесів вимірюють коефіцієнтом вторинної емісії кожного з них [10].

Непружне розсіяння потоку електронів створює рентгенівське випромінювання двома процесами: а) гальмування потоку в кулонівському полі атомів, в результаті випускається безперервне (гальмівне) випромінювання; б) взаємодії потоку електронів з електронами внутрішніх оболонок, в результаті вибивається зв'язаний електрон з утворенням вакансії в атомі. Повернення атомів в стаціонарний стан приводить до випускання рентгенівського кванта, або ж до випускання оже-електрона. При випускенні рентгенівського кванта його енергія визначається різницею енергій атомних рівнів початкового і кінцевого стану і називається характеристичним рентгенівським випромінюванням. Його довжина хвилі

визначається виразом:

$$\lambda = \frac{hc}{eE} = 1.2398/E \text{ (нм)}. \quad (5.8)$$

Схема утворення рентгенівського гальмівного та характеристичного випромінювань зображена на рис. 5.6



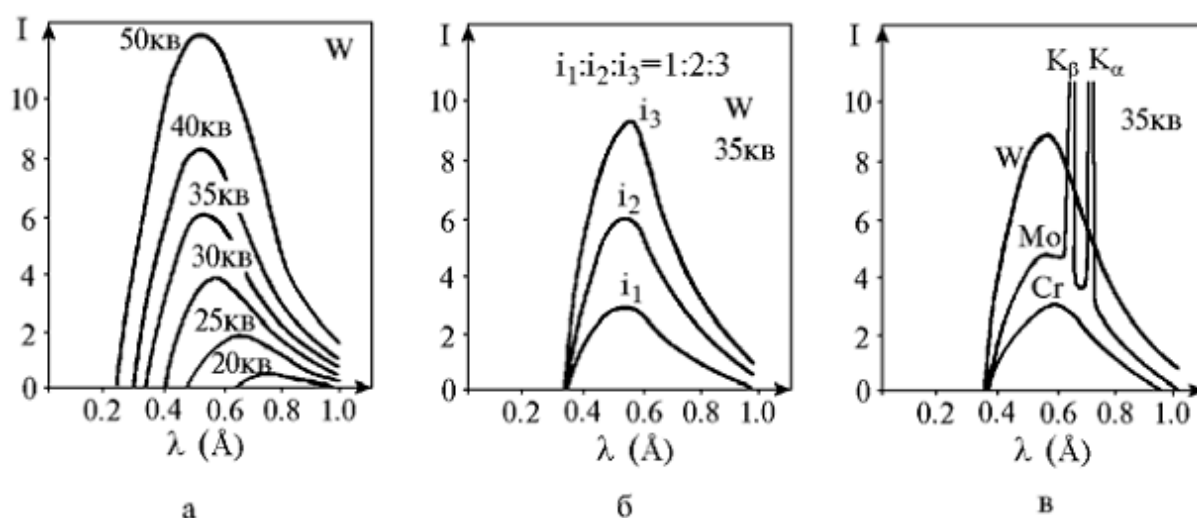
**Рис. 5.6** Схема виникнення безперервного рентгенівського випромінювання (ліворуч) і процесів іонізації внутрішніх електронних оболонок (праворуч)

Інтенсивність безперервного рентгенівського спектра описується співвідношенням, отриманим Крамерсом:

$$I \sim i \bar{Z} \left[ \frac{\lambda}{\lambda_{\min}} - 1 \right] \sim i \bar{Z} (E_0 - E) / E, \quad (5.9)$$

де  $i$  – струм первинного потоку,  $\bar{Z}$  – середній атомний номер мішені,  $\lambda_{\min} = \lambda_0$  – короткохвильова межа гальмівного спектру, відповідна максимальній енергії. Безперервний спектр утворює фон, на який накладаються лінії характеристичного випромінювання. Інтенсивність безперервного спектра пропорційна числу електронів і струму первинного потоку.

Загальний вигляд рентгенівського спектра зображений на рис. 5.7 [21].



**Рис. 5.7** Загальний вигляд рентгенівського спектра: а) зміна характеру гальмівного рентгенівського спектра зі зміною прискорювальної напруги; б) вид спектра для кількох значень струму зонда; в) вид спектра для трьох різних матеріалів мішені (характеристичні лінії випромінювання Мо на тлі гальмівного)

Наявність безперервного спектра відіграє важливу роль у визначенні межі виявлення – мінімально виявленої кількості елементу в матриці при вимірюванні сигналу від його характеристичного випромінювання. Тому фон розглядається як перешкода. Але, як виходить з (5.9), безперервний спектр містить інформацію про повний загальний середній атомний номер, а отже, і про склад зразка, тому що області з різним  $\bar{z}$  будуть випускати різну інтенсивність на всіх енергіях безперервного випромінювання, що може бути використано для кількісного аналізу.

Енергія характеристичного випромінювання залежить від атомного номера  $z$  матеріалу, який випустив рентгенівський квант, відповідно до закону Мозлі:

$$E = Rhc(z - \sigma)^2 \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = \text{const}(z - \sigma)^2, \quad (5.10)$$

де  $\sigma$  – чисельна константа. Закон Мозлі встановлює однозначний зв'язок між довжинами хвиль (енергіями) ліній і атомними номерами елементів. Він лежить в основі якісного аналізу матеріалів. Закон Мозлі вказує на те,



що кожен елемент має свій характеристичний спектр. До того ж, чим більше атомний номер елемента, тим в більш короткохвильову сторону зміщені лінії будь-якої з його серій. Закон Мозлі є основою рентгеноспектрального аналізу атомного складу матеріалів.

Глибина виходу характеристичного випромінювання залежить від густини і атомного номера матеріалу. При виході з матеріалу мішені рентгенівське випромінювання ослаблюється за законом Бера:

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho x}, \quad (5.11)$$

де  $\frac{\mu}{\rho}$  – масовий коефіцієнт ослаблення випромінювання у зразку, ослаблення одиницею маси елемента зразка. Основним процесом ослаблення є фотоефект і подальше випускання фотоелектрона. Глибина генерації рентгенівського випромінювання є одним з головних параметрів визначення розміру області виходу випромінювання для аналізу. Генерація в загальному випадку залежить від координати за глибиною зразка і відома як функція  $\phi(\rho z)$ . У багатокомпонентному зразку масовий коефіцієнт ослаблення визначається сумою масових коефіцієнтів ослаблення кожного з елементів, помножений на його вагову частку:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{\text{і зр}} = \sum_j \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{ij} C_j, \quad (5.12)$$

де  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{ij}$  – масовий коефіцієнт ослаблення випромінювання і-ого елемента в j-тому елементі,  $C_j$  – вагова частка елемента.

В процесі фотоефекту, тобто при поглинанні створеного кванта рентгенівського випромінювання після іонізації електронним ударом внутрішнього рівня атома мішені, енергія кванта рентгенівського випромінювання повністю передається зв'язаному електрону внутрішніх

оболонки атомів. В результаті знову відбувається випуск електрона – фотоелектрон і анігіляція фотона. Для діапазону енергій, що представляють інтерес для мікроаналізу, ймовірність в цьому випадку ефекту Комптона мала в порівнянні з фотоелектронним процесом емісії, і поглинання кванта можна розглядати як виключно фотоелектричний процес. Для окремого рентгенівського кванта поглинання є процесом «все або нічого», тобто, або з мішені випускається квант з незмінною енергією, або він повністю поглинається.

Після поглинання рентгенівського кванта і випускання в результаті фотоефекту електрона атом приходить в збуджений іонізований стан. Потім збуджений атом переходить в стаціонарний стан за таким же механізмом, який був розглянутий вище при обговоренні іонізації під дією електронного бомбардування мішені. Отже, при поглинанні рентгенівського випромінювання виникає характеристичне рентгенівське випромінювання. Це явище називається флуоресценцією, що виникає під дією рентгенівського випромінювання, або вторинним випромінюванням, на відміну від первинного, що виникло безпосередньо під дією електронної іонізації. Характеристичне вторинне випромінювання може виникнути як за рахунок характеристичного, що виникло під дією електронного бомбардування мішені, так і за рахунок гальмівного безперервного спектра, обумовленого гальмуванням початкових електронів в електромагнітному полі атомів мішені.

Якщо енергія первинного рентгенівського випромінювання (тобто створеного бомбардуванням мішені електронами) атомів елемента **A** перевищує енергію іонізації (потенціал збудження) будь-якого внутрішнього рівня атома елемента **B** у зразку, то виникає флуоресценція атомів елемента **B**. Як приклад, можна розглянути зразок мішені, що складається з Mn, Fe, Co, Ni. Потенціал збудження K-рівня атомів Mn

менше, ніж енергія  $K_{\alpha}$ -лінії атомів Co, Ni, і  $K_{\beta}$ -лінії атомів Fe. Під дією випромінювання цих ліній виникає характеристичне випромінювання  $K_{\alpha}$ -лінії атомів Mn. Аналогічно, потенціал збудження K-рівня Fe менше, ніж енергія випромінювань  $K_{\alpha}$  Co і  $K_{\alpha}$  та  $K_{\beta}$  Ni. Отже, флуоресцентне випромінювання K-серії атомів Fe збуджує  $K_{\alpha}$ - і  $K_{\beta}$ -лінії Ni,  $K_{\alpha}$ -лінію Co; флуоресцентне випромінювання K-серії Co збуджує  $K_{\beta}$ -лінію Ni; флуоресцентне випромінювання Ni збуджується тільки первинними електронами. Відповідні дані наведені в таблиці 5.1

**Таблиця 5.1 Енергії ліній і країв поглинання (K-кр.) деяких елементів**

z	Елемент	Енергія, кеВ		
		$K_{\alpha}$	$K_{\beta}$	K-кр.
25	Mn	5.896	6.492	6.574
26	Fe	6.400	7.059	7.111
27	Co	6.925	7.649	7.709
28	Ni	7.472	8.265	8.331

Безперервний гальмівний спектр випромінювання містить випромінювання всіх енергій: від вихідної енергії напрямленого потоку до енергій інфрачервоного випромінювання. Всі рентгенівські кванти,

енергії яких вище енергій країв поглинання елементів мішені, будуть збуджувати флуоресценцію атомів цих елементів. Вклад у випромінювання дають ті енергії спектра безперервного випромінювання, які знаходяться в проміжку від енергії потоку  $E_0$  до енергій  $E_{кр}$  (краю поглинання атома елемента мішені).

Область генерації рентгенівського випромінювання, що виникає під дією електронів потоку, лежить всередині області взаємодії електронів з мішенню. Вторинна ж флуоресценція виходить з набагато більшого об'єму тому, що відстані, на які може поширюватися рентгенівське випромінювання в твердому тілі більше, ніж довжина вільного пробігу електрона.

Крім випускання рентгенівського кванта характеристичного випромінювання, іонізований атом (незалежно від механізму його іонізації)

може випустити оже-електрон. Випущений оже-електрон має енергію, характерну для атома, тому що такі переходи відбуваються між строго певними енергетичними рівнями. Поява оже-електронів визначається величиною виходу оже-електронів і рівного  $1-\omega$ , де  $\omega$  – вихід флуоресценції для рентгенівського випромінювання. Вірогідність виходу оже-електронів найбільша з елементів з низькими атомними номерами, для яких  $\omega$  мала. Для оже-електронів за даними розрахунків методом Монте-Карло, середня довжина вільного пробігу становить близько 0.1-2 нм для енергій 50 еВ – 2 кеВ. Оже-електрони, що утворюються всередині шару товщиною близько 1 нм, залишають зразок і можуть бути корисні для аналізу. Оже-електрони також можуть виходити з більш глибоких шарів, але вони втрачають при виході енергію неконтрольованим чином і невиразні на рівні фону.

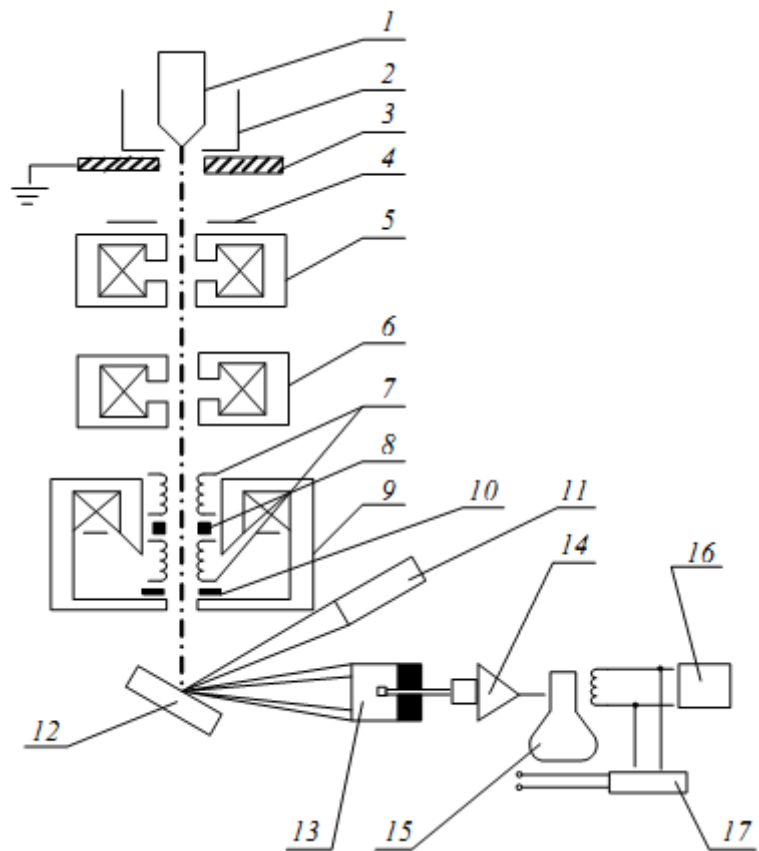
Якщо бомбардувати електронами мішені з діелектриків і напівпровідникових матеріалів, може виникати довгохвильове світіння в ультрафіолетовій і видимій областях. Це явище відоме, як катодолюмінісценція і пояснюється зонною теорією твердого тіла. Електрони із заповненої валентної зони, під час непружного розсіювання в цій зоні первинного електрона, можуть викидатися з цієї заповненої зони в зону провідності через заборонену зону. У валентній зоні залишається «дірка», вакансія, утворюється електронно-діркова пара. Надлишкова енергія, що дорівнює енергії забороненої зони, вивільняється у вигляді фотона.

Отже, викладені вище процеси щодо області взаємодії потоку електронів і області виходу вимірюваного випромінювання важливі як з точки зору опису фізичних процесів, що відбуваються завдяки цим явищам, так і з точки зору кількісного мікроаналізу. Тому при викладі наступних підрозділів будемо застосовувати розглянуті вище фізичні моделі взаємодії електронів з речовиною.

### 5.1.4 Пристрій растрового електронного мікроскопа

Схема електронного мікроскопа приведена на рис. 5.8 [27]. Він складається з таких основних вузлів: електронної гармати 1-3; електронно-оптичної системи 4-10, що формує електронний зонд і забезпечує його сканування по поверхні зразка 12; системи формування зображення 11-17. РЕМ має вакуумну камеру, яка створює розрідження  $\sim 10^{-3}$  Па в робочому об'ємі електронної гармати і всієї оптичної системи. До невід'ємних частин мікроскопа відносяться також різні механічні вузли (шлюзи для поміщення зразків в вакуумну камеру, гоніометричний стіл для переміщення проб в різних напрямках при дослідженні) та ін. пристрої.

Електронна гармата містить катод 1, циліндр Венельта 2 і анод 3. Вольфрамовий V-образний дріт використовують як катод. Якщо нагрівати катод прямим пропусканням струму, то відбувається термоemisія електронів. Електрони прискорюються напругою, прикладеною між



**Рис. 5.8** Схема растрового електронного мікроскопа:  
1 – катод, 2 – циліндр Венельта, 3 – анод,  
4, 10 – діафрагми, 5, 6, 9 – електромагнітні лінзи,  
7 – електромагнітна відхилювальна котушка,  
8 – стигматор, 11 – рентгенівський спектрометр,  
12 – зразок, 13 – вторинні електрони, 14 – підсилювач,  
15 – електронно-променевою трубка, 16 – генератор розгортки, 17 – блок управління збільшенням

катодом і анодом. Її можна змінювати в межах від 1 до 50 кВ. Циліндр Венельта призначений для регулювання потоку електронів. Потік електронів від гармати проходить через три електромагнітні лінзи 5, 6, 9. Ці лінзи виконують фокусування потоку електронів, поле має осьову симетрію і створюється соленоїдом. Фокусна відстань лінзи плавно регулюється зміною сили струму в обмотці соленоїда. В системі є дві діафрагми 4, 10 для регулювання розходження потоку електронів.

Важливою характеристикою будь-якого мікроскопа є його роздільна здатність. Вона визначається: 1) площею перетину (або діаметром зонда); 2) контрастом, створюваним зразком і системою детекторів; 3) областю генерації сигналу в зразку. Діаметр зонда є конструктивною особливістю і якісним вузлом мікроскопа, перш за все його електронної оптики. У сучасних РЕМ діаметр зонда становить 5-10 нм.

Контраст визначається різницею сигналів, які фіксуються детектором від сусідніх ділянок зразка: чим більша різниця, тим вище контраст. Контраст залежить від: топографії поверхні, хімічного складу, наявності поверхневих магнітних і електричних полів, кристалографічної структури поверхні, ефективності реєстрації випромінювання. Контраст можна підвищити, збільшивши струм зонда, але це приводить до зростання діаметру зонда і зниження роздільної здатності. Обмеження роздільної здатності пов'язано також із розміром області взаємодії первинного потоку електронів і зразка. Отже, недосконалість електронної оптики впливає на роздільну здатність мікроскопа.

До недоліків оптики відносять **хроматичну, сферичну аберації і астигматизм.**

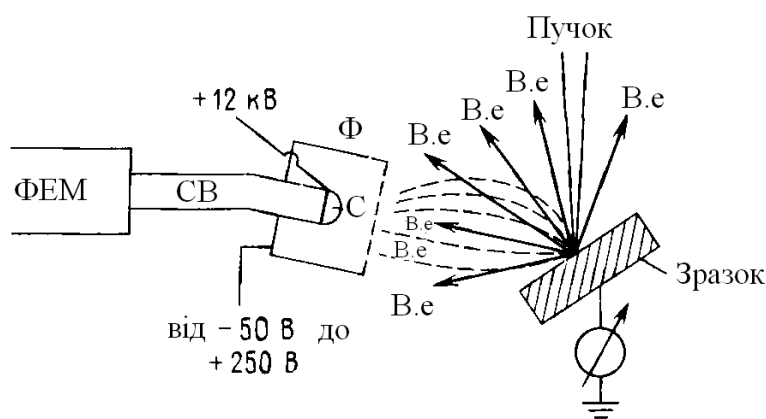
**Хроматичну аберацію**, що виникає через різницю швидкостей (довжини хвилі) електронів зменшують стабілізацією прискорювальної напруги і струму в лінзах. **Сферичну аберацію** (обумовлену різним

фокусуванням) зменшують збільшенням прискорювальної напруги, зменшенням діафрагми, а також геометрією приладу і його частин. **Астигматизм**, пов'язаний з порушенням магнітної або геометричної симетрії лінз, усувають забезпеченням високої геометричної точності виготовлення полюсного наконечника лінзи, а також введенням спеціальної системи – стігматора 8, який коригує поле лінзи. Стігматор розташований в лінзі 9. Там знаходяться дві пари відхиляючих електромагнітних котушок 7, для відхилення зонда в напрямках  $x$  і  $y$  в площині, перпендикулярній осі потоку електронів. Котушки з'єднані з генератором 16, який забезпечує синхронність пересування електронного потоку зонда по поверхні зразка і електронного променя по екрану електронно-променевої трубки приладу 15.

Зразок 12 кріпиться на предметному столику, який може переміщатися в трьох взаємно перпендикулярних напрямках. Столик допускає нахил зразка до  $90^\circ$  до осі зонда і обертання навколо осі від  $0$  до  $360^\circ$ . Електронний потік, сфокусований на поверхню зразка, викликає появу відображених, вторинних і поглинених електронів, які використовують для отримання зображення поверхні. Всі ці сигнали фіксуються спеціальними детекторами. На схемі РЕМ показаний тільки один з можливого набору типів детектора, який використовується для реєстрації вторинних електронів 13. У детекторі потік електронів перетворюється в електричний сигнал (струм). Яскравість екрану модулюється підсилювачем 14, коли через нього проходить струму.

Як було сказано вище, в РЕМ присутні різні сигнали, а саме: вторинні електрони, відбиті електрони, рентгенівське випромінювання катодолюмінісцентне випромінювання і т.п. Розглянемо коротко детектори електронів. Електрони, що виходять із зразка – це вторинні електрони з середньою енергією 3-5 еВ, а також відбиті електрони. Відбиті електрони

залишають зразок з розподілом за енергіями в діапазоні  $0 \leq E \leq E_0$ , де  $E_0$  – енергія первинного потоку. Найбільш широко використовуваними типами детекторів в РЕМ є система сцинтилятор-фотопомножувач, що розроблена Еверхартом і Торнлі.



**Рис. 5.9** Схема детектора Еверхарта-Торнлі.  
В.е. – відбиті і вторинні електрони,  
ФЕМ – фотоелектронний множник, СВ – світловод,  
Ф – циліндр Фарадея, С – сцинтилятор

Схема такого детектора показана на рис. 5.9. Електрони з високою енергією потрапляють на сцинтилятор, це може бути легована Еu пластмаса, скло чи кристал  $\text{CaF}_2$ . Електрон створює фотони, які по світловоду надходять на

фотопомножувач, ізолюваний від вакуумної системи РЕМ. Фотони бомбардують перший електрод фотопомножувача, викликаючи емісію електронів, які в інших електродах утворюють каскади електронів. На виході створюється імпульс з посиленням  $10^5 - 10^6$ . Електрони потрапляють в сцинтилятор через отвір циліндра Фарадея, затягнутого сіткою. Для поліпшення збору вторинних електронів на циліндр Фарадея може подаватися потенціал порядку  $(-50 \div +250 \text{ В})$ , завдяки якому траєкторії електронів викривляються, і вони потрапляють в колектор. Схематично це показано на рис. 5.10. Вторинні електрони можуть бути зібрані, навіть коли точка випускання електронів і сцинтилятор не лежать на одній лінії спостереження. Якщо прикласти негативну напругу зсуву до циліндра Фарадея, то вторинні електрони на сцинтилятор не потрапляють. У детекторі Еверхарта-Торнлі електронний сигнал з низьким рівнем шуму



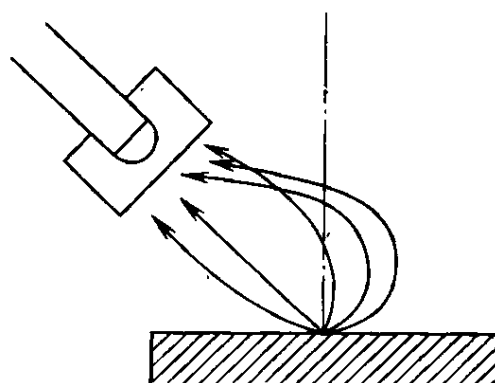
значно посилюється в широкому діапазоні частот; детектор здатний фіксувати як вторинні, так і відбиті електрони; можна вибирати тип реєстрованих електронів – вторинні чи відбиті.

Число відбитих електронів в 2-5 разів перевищує число вторинних. Відбиті електрони несуть багато корисної інформації про склад об'єкта, його топографію, кристалічну структуру. Для більш повного використання сигналу відбитих електронів використовують окремі види детекторів.

Поряд з цими детекторами використовують також твердотільні напівпровідникові детектори, у яких електрони з високою енергією викликають процес утворення електронно-діркових пар і появу струму в ланцю р–п переходу. Цей струм пропорційний кількості електронів, поглинених у монокристалі напівпровідника. Для отримання достатньої величини сигналу струм посилюється спеціальними малошумними підсилювачами [21]. Цей тип детектора має більшу чутливість до високоенергетичних відбитих електронів, а не до вторинних.

Для отримання зображення в поглинених електронах сигналом служить струм поглинених електронів, який дорівнює струму початкових електронів за вирахуванням струму відбитих і вторинних електронів. Він залежить від кількості емітованих відбитих і вторинних електронів.

Сукупність сигналів різної інтенсивності створює контраст яскравості зображення на екрані трубки. Збільшення РЕМ визначається відношенням амплітуди розгортки променя на екрані ( $L$ ) і зондом на поверхні зразка ( $l$ ), і дорівнює  $L/l$ . Мінімальна довжина розгортки  $L$  на екрані фіксована і під-



**Рис. 5.10** Схема відхилення траєкторії вторинних електронів, коли на циліндр Фарадея подається потенціал

вищення збільшення мікроскопа досягається зменшенням  $\lambda$ . Зазвичай робочий діапазон збільшення, що забезпечує високу якість, у серійних приладів становить 10-50000\*.

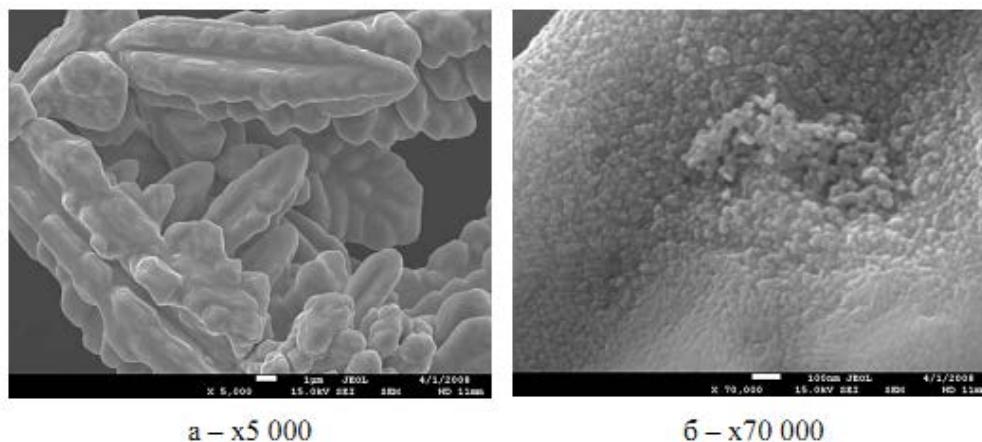
#### **5.1.5 Об'єкти дослідження. Можливості методу**

Дослідження із застосуванням РЕМ широко використовують у матеріалознавстві. За допомогою РЕМ можна досліджувати як шліфи, так і об'єкти без попередньої підготовки [27]. Під час виготовлення шліфів проби піддають травленню (крім випадку, коли для отримання зображення використовують відбиті електрони). Розміри зразків визначаються розмірами камери зразків мікроскопа. Зразки повинні бути струмопровідними, для чого використовують спеціальні струмопровідні клеї, на непровідні матеріали наносять напилюванням тонку плівку провідника – золота, графіту та ін. Поверхню проб ретельно очищують. Цей метод уможлиблює досліджувати також і органічні матеріали. В цьому випадку необхідно враховувати, що тривалий контакт цих матеріалів з електронним зондом може привести до його термічного руйнування.

РЕМ дає можливість:

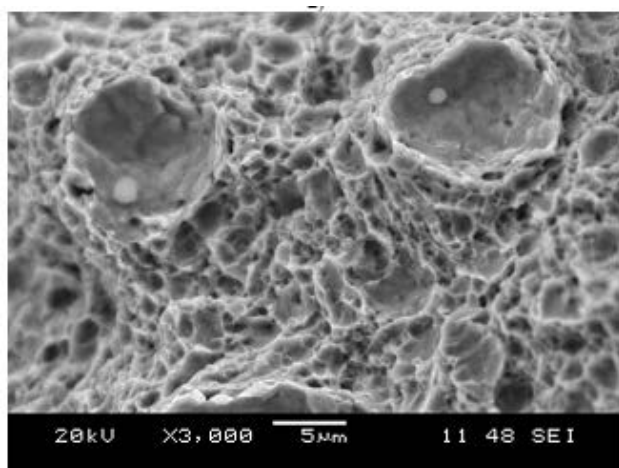
1. Дослідити великі площі поверхонь масивних проб зі збільшенням в 10-50000 разів і вище з високою роздільною здатністю.
2. Дослідити загальний характер поверхні малими збільшеннями і детально вивчити будь-яку ділянку великими збільшеннями.
3. РЕМ має велику глибину фокуса для спостереження об'ємного зображення структури з можливістю його кількісної оцінки, що створює умови для прямого вивчення поверхонь з сильно розвиненим рельєфом (наприклад, злами).
4. Як правило, РЕМ доповнюють мікроаналізатором для аналізу

хімічного складу досліджуваних поверхонь, що дозволяє більш повно вивчити об'єкт.



**Рис. 5.11 Форма і розміри порошку міді (а), поверхня окремої порошокинки (б)**

Авторами [96] розглянуті питання практичного застосування РЕМ і мікрорентгеноспектрального аналізу для дослідження матеріалів. Показані можливості сканувального електронного мікроскопа ISM 7001F фірми JEOL (Японія) з системою мікроаналізаторів фірми Oxford Instruments (Великобританія) на прикладі дослідження дифузійних з'єднань різнорідних матеріалів, срібних електроконтактів і сплаву на основі алюмінію. Роздільна здатність мікроскопа до 1.2 нм для прискорювальної

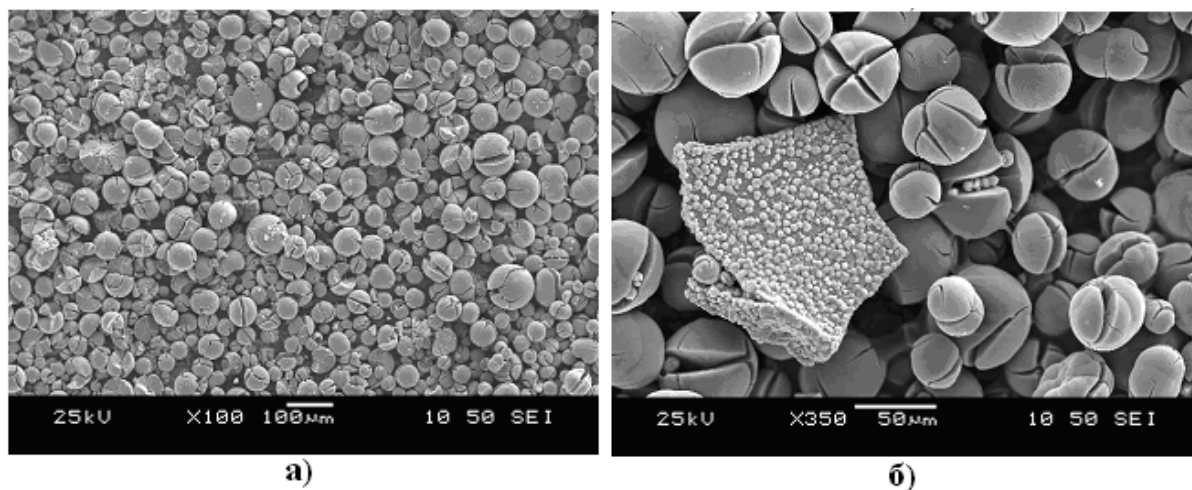


**Рис. 5.12 В'язкий ямковий злам зразка стали при збільшенні 3000, в ямках видно округлі неметалеві включення сульфиду марганцю**

напруги 30 кВ (зображення у вторинних електронах), збільшення від 10 до 1000000, струм потоку до 200 нА, елементний аналіз від бору до урану. На рис. 5.11 показані зображення, отримані в ході дослідження. Численні приклади використання сканувальної растрової електронної мікроскопії в ході

виконання практичних завдань матеріалознавства в промисловості розглянуті авторами [20].

Описані фрактографічні дослідження руйнувань різних промислових виробів, що дало змогу виявити причини конкретних руйнувань та інших видів відмови виробів, в тому числі дослідити водневе і корозійне окрихчування. Вивчено вплив внутрішніх дефектів, їх структурних і фазових складових на експлуатаційні та технологічні властивості конструкційних сталей і їх різних гальванічних покриттів. Виявлено вплив складних неметалевих включень на технологічні властивості матеріалів, досліджені дефекти зварних швів. РЕМ широко застосовували для дослідження поверхні рельєфних зразків [97]. Наведені приклади фрактографічного аналізу зразків сталі, що мають як крихкий, так і в'язкий злам (рис. 5.12). Вивчена морфологія фаз (форма, розміри) після кристалізації. Велика глибина чіткості дозволила встановити розміри і форму частинок нанопорошків (рис. 5.13), що істотно доповнило аналогічні дослідження за допомогою оптичного мікроскопу.



**Рис. 5.13** Зображення порошку діоксиду титану: а) – загальний вигляд;  
б) – дефектна частинка

Отже, РЕМ є потужним інструментом дослідження поверхонь речовин в різних галузях матеріалознавства, техніки, біології, хімії та ін. напрямках.

## **5.2 Рентгеноспектральний мікроаналіз**

### **5.2.1 Електронний мікроскоп і електронний мікрозонд**

У рентгенівському мікроаналізі (РМА), який часто називають електронним мікрозондом, джерелом інформації є характеристичне рентгенівське випромінювання, що виникає під дією електронного бомбардування досліджуваної проби. Аналіз характеристичного рентгенівського випромінювання дає як якісну, так і кількісну інформацію щодо елементного складу зразка розміром кілька мікрометрів.

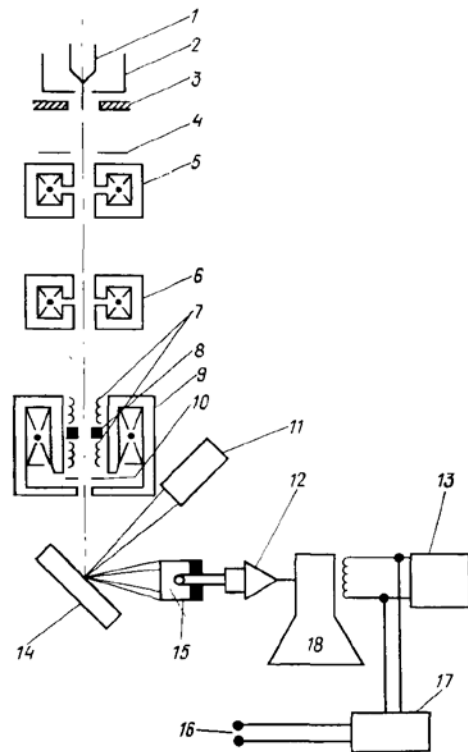
Історично растровий електронний мікроскоп і електронний мікрозонд розроблялися як два різних прилади. Очевидно, що обидва ці прилади абсолютно однакові і розрізняються лише за способом використання інформації, одержуваної цими приладами. Сучасні прилади деяких фірм можуть працювати як рентгенівські мікроаналізатори, так і растрові мікроскопи. В мікроаналізі для аналізу рентгенівського характеристичного спектру використовують рентгенівські спектрометри. Збудження первинного випромінювання здійснюється в порівняно малих об'ємах зразка дуже вузьким електронним зондом, який використовують в РЕМ. Тому базою для рентгенівського мікроаналізу є електронно-оптична схема растрового мікроскопа. Блок-схема комбінованого приладу показана на рис. 5.14. Для кількісного рентгеноспектрального аналізу використовують два типи спектрометрів: з дисперсією за довжинами хвиль (кристал-дифракційний спектрометр) і дисперсією за енергіями з напівпровідниковим детектором. Блок розгортки дає можливість вимірювати і реєструвати на екрані електронно-променевої трубки (монітора) і сигнали від електронів, і сигнали від рентгенівського випромінювання.

### 5.2.2 Гальмівне і характеристичне рентгенівське випромінювання

Хімічний склад з використанням растрового електронного мікроскопа і рентгенівського мікроаналізатора визначають вимірюванням енергії або інтенсивності рентгенівського випромінювання. Рентгенівське випромінювання виникає під дією бомбардування зразка сфокусованим пучком електронів. Рентгенівське випромінювання, що виникає, поділяють на гальмівне і характеристичне, як було викладено вище (див. підроз. 5.1.3.3)

Гальмівне рентгенівське випромінювання виникає, коли первинні електрони гальмуються в кулонівському полі атомів досліджуваного матеріалу. Кінетична енергія первинних електронів в цьому випадку частково або повністю перетворюється в енергію рентгенівського випромінювання. Випромінювання має безперервний спектр з енергіями від нуля до енергії пучка падаючих електронів. Для проведення мікрорентгено-спектрального аналізу гальмівне випромінювання небажане, тому що воно надає основний внесок у рівень фону, і його не можна виключити, що вимагає оптимізації умов збудження випромінювання.

Другим видом непружної взаємодії, внаслідок якої утворюється рентгенівське випромінювання, є взаємодія



**Рис. 5.14** Схема електронної та рентгенівської оптики комбінованого приладу РЕМ-РМА:

- 1 – катод, 2 – модулятор,
- 3 – анод, 4 – діафрагма, 5-9 – лінзи,
- 10 – діафрагма, 11 – детектор рентгенівського випромінювання,
- 2 – підсилювач фотомножника,
- 13 – генератори розгортки,
- 14 – зразок, 15 – детектор вторин. електронів, 17 – управління збільшенням, 18 – ЕПТ (монітор)

первинного електронного пучка з електронами внутрішніх оболонок, яка призводить до вибивання зв'язаного електрона внутрішнього рівня (K-, L-, M-оболонок), залишаючи атом у збудженому стані з вакансією на одному з рівнів («діркою»). Коли атом переходить в стаціонарний початковий стан, вакансія заповнюється електроном з більш високих енергетичних рівнів, надлишкова енергія виділяється у вигляді кванта рентгенівського випромінювання. Також може статися перехід без радіації з випусканням оже-електрона, тому що випускання оже-електрона і рентгенівського кванта – це конкуруючі процеси.

Енергія випущеного кванта залежить тільки від енергій рівнів атома, які беруть участь в процесі переходу електрона. Ці енергії є характерними (характеристичними) для кожного елемента. Тому таке випромінювання називають характеристичним випромінюванням. Кожний атом має певну кількість внутрішніх рівнів енергії, між якими можливі переходи тільки певного типу, тому характеристичне рентгенівське випромінювання має дискретний лінійчатий спектр. Детальний опис властивостей характеристичного рентгенівського випромінювання можна знайти в [11]. Розглянемо лише деякі поняття, необхідні для розуміння мікрорентгено-спектрального аналізу.

У розділі 5.1 були викладені основні ключові фізичні процеси, характерні для виникнення спектра характеристичного рентгенівського випромінювання. Оскільки іонізація здійснюється вибиванням електрона з внутрішньої оболонки, а енергії як оболонок, так і підоболонок чітко визначені, то необхідна мінімальна енергія для вибивання електрона з оболонки, і ця енергія має певну величину. Її називають критичною енергією, граничною енергією іонізації або просто енергією іонізації даного рівня. Вона ж є енергією поглинання рентгенівського випромінювання. Кожна оболонка і підоболонка має різні енергії іонізації.

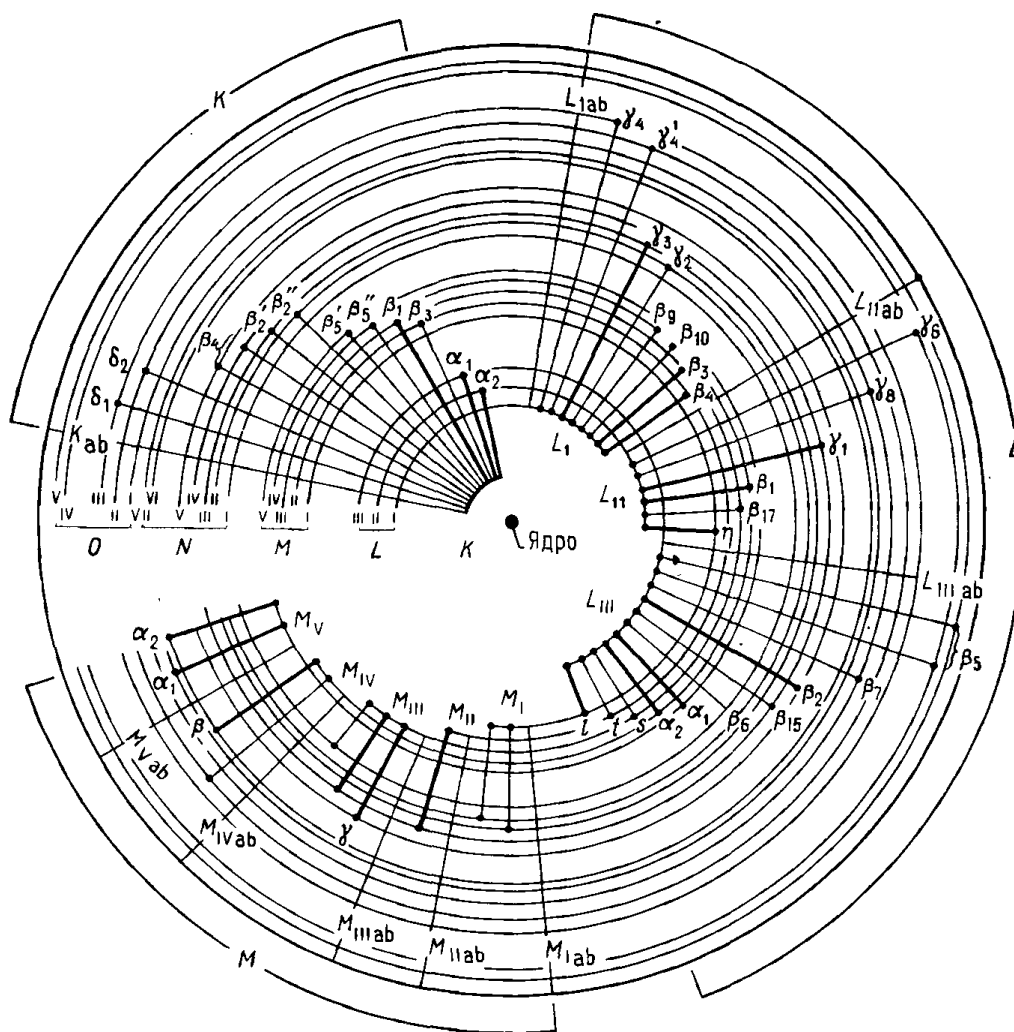
Енергетичні рівні оболонок змінюються дискретно зі зміною атомного номера, що було зафіксовано Мозлі в його законі

$$E = p(z - q)^2,$$

де  $E$  – енергія;  $z$  – атомний номер;  $p, q$  – сталі. Енергія характеристичного рентгенівського випромінювання завжди менша від енергії іонізації оболонки, з якої був видалений початковий електрон.

В ході видалення електрона з  $K$ -рівня (видалення  $K$ -електрона) атом переходить з нормального в  $K$ -збуджений стан; у процесі видалення  $L$ -електрона (незалежно, з якої підоболонки  $L_1, L_2, L_3$  це сталося) атом переходить в  $L$ -збуджений стан і т.п. Для видалення  $K$ -електрона потрібно найбільша енергія, тому, що енергія зв'язку  $K$ -електрона найбільша в будь-якому атомі, незалежно від  $z$ . Новоутворена внаслідок цього вакансія може бути заповнена, якщо один з електронів рівня, розташованого вище того, на якому утворилася вакансія, перейде на оболонку з «діркою». Перехід може відбутися як з  $L$ -, так і  $M$ -оболонки. Ці оболонки мають різну енергію, а, отже, різну енергію має також і характеристичне рентгенівське випромінювання, що виникає. Ці лінії позначаються по-різному. Так, лінія  $K_\alpha$  рентгенівського характеристичного спектра утворюється переходом з  $L$ -оболонки, а лінія  $K_\beta$  – з  $M$ -оболонки. Ці оболонки поділяються на підоболонки з різними енергіями, і лінія  $K_\alpha$  поділяється на  $K_{\alpha 1}$  (перехід з  $L_3$ ) і  $K_{\alpha 2}$  (з  $L_2$ ), а  $K_\beta$  розщеплюється на  $K_{\beta 1}$  (з  $M_7$ ),  $K_{\beta 2}$  (з  $N_{2,3}$ ),  $K_{\beta 3}$  (з  $M_2$ ),  $K_{\beta 4}$  (з  $M_5$ ) і  $K_{\beta 5}$  (з  $M_{4,5}$ ). Всі переходи в процесі заповнення вакансії на  $K$ -рівень відносять до ліній  $K$ -серії. Аналогічно, якщо первісна вакансія утворилася в  $L$ -оболонці, то всі переходи електронів з більш зовнішніх оболонок дають лінії  $L$ -серії:  $L_{\alpha 1}, L_{\alpha 2}, L_{\beta 1}, L_{\beta 2} \dots$ . У атомів з  $M$ - і  $N$ -оболонками можливі лінії  $M$ - і  $N$ -серії.





**Рис. 5.15** Діаграма енергетичних рівнів і електронних переходів у процесі утворення характеристичних ліній рентгенівських К-, L-, М- спектрів

Оскільки енергія іонізації К-рівня найбільша в будь-якому атомі, то з появою ліній К-серії завжди є лінії L-серії, М-серії та інших більш довгохвильових серій. Це пов'язано з тим, що а) вакансії можуть виникати одночасно не тільки на К-рівні, а й на L, М ... та ін. рівнях і б) після заповнення вакансій на К-рівні з L, к ньому, в свою чергу, також з'являється вакансія, яка заповнюється переходом з зовнішніх М-оболонок або N-оболонок та ін. Отже, виникають серії ліній, причому виникають одночасно. Для цього необхідно, щоб енергія кожного електрона в електронному пучку була достатньою для виривання електронів з К, L, М

та ін. оболонок. Отже, якщо для елемента спостерігається лінія К-спектра, то одночасно присутні також лінії L, M, ... спектрів цього елемента. Так виникають серії ліній рентгенівського випромінювання. На рис. 5.15 зображена діаграма серій ліній рентгенівського випромінювання, характерна для будь-якого елемента.

Лінії рентгенівського характеристичного спектра, крім енергії, характеризуються ймовірністю відповідного переходу. Отже, лінії мають різну інтенсивність. Термін «відносна інтенсивність ліній» означає відносну ймовірність утворення цих ліній. Найбільш інтенсивні лінії кожного елемента, які називають «головні лінії», використовують у мікро-рентгено-спектральному аналізі для аналітичних цілей. Наявність того чи іншого елемента в зразку визначається наявністю цих «головних ліній» в спектрі проби і, навпаки, якщо можна визначити енергії чи довжини хвиль рентгенівського характеристичного спектра, то можна зробити висновок щодо елементів, що містяться в пробі. Це основа рентгеноспектрального аналізу. Кількісний аналіз можливий, якщо визначити інтенсивності цих характеристичних (їх ще називають аналітичними) ліній.

### **5.2.3 Пристрій і робота рентгеноспектрального мікроаналізатора**

Для проведення мікрорентгеноспектрального аналізу в систему РЕМ додають рентгенівський спектрометр (див. рис. 5.14). Для рентгенівського аналізу використовують спектрометри різного типу. Якщо спектрометр визначає інтенсивність випромінювання, як функцію довжини хвилі, то це спектрометр з хвильової дисперсією. Якщо спектрометр визначає інтенсивність, як функцію енергії, то це спектрометр з енергетичною дисперсією. У спектрометрах з дисперсією за довжинами хвиль або кристал-дифракційних спектрометрах, збуджене в зразку рентгенівське

випромінювання на виході з електрооптичної камери падає на поверхню кристала-аналізатора і дифрагує (відбивається) відповідно до закону Вульфа–Брегга:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (5.13)$$

де  $n$  – ціле число,  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, що падає на кристал,  $d$  – міжплощинна відстань в кристалі,  $\theta$  – кут падіння випромінювання на кристал. Потім це випромінювання реєструється пропорційним детектором.

Як правило, в рентгеноспектральних мікроаналізаторах в РЕМ використовують кілька кристалів з різним типом фокусування (плоске, зігнуте за Йоганом, Йогансоном, Кошуа) для оптимізації аналізу в різних діапазонах довжин хвиль. У деяких випадках в рентгеноспектральних аналізаторах РЕМ можуть бути встановлені кілька кристал-дифракційних спектрометрів з декількома кристалами, кожний з яких використовується для проведення аналізу одночасно декількох елементів. За допомогою набору кристал-аналізаторів спектрометр може визначати елементи від  $z = 4(\text{Be})$  до  $z = 92(\text{U})$ . Найбільш часто як детектор в кристал-дифракційних спектрометрах рентгенівських мікроаналізаторів використовують газовий пропорційний лічильник квантів [12, 13]. Він складається з газонаповненої трубки, натягнутого посередині тонкого дроту з W, на який подають потенціал 1-3 кВ. Фотон рентгенівського випромінювання потрапляє в трубку через тонке віконце і поглинається атомом газу. Відбувається випускання фотоелектрону, який потім іонізує інші атоми газу. Електрони в цьому процесі рухаються до дроту і створюють імпульс струму. Використовують газову суміш, яка складається з 90 % аргону і 10 % метану. Величина амплітуди напруги дуже мала, не більш ніж  $10^{-10} - 10^{-12}$  В, тому далі сигнал потрапляє в широкосмуговий підсилювач,

де відбувається посилення до декількох вольт, а потім надходить на пристрій для визначення швидкості імпульсів рентгенівського сигналу.

Основою енергетичного дисперсійного спектрометра (ЕДС) є твердотільний напівпровідниковий детектор. Принцип його роботи викладено вище (див. підрозд. 5.1.4). Амплітуди імпульсів, що виробляються детектором, в середньому пропорційні енергії вхідного рентгенівського кванта. Для роботи напівпровідникового детектора використовують рідкий азот для зменшення робочих шумів самого детектора.

Порівнюючи роботу спектрометра з ЕДС і кристального, необхідно відзначити:

1. Ефективність реєстрації (тобто реєстрація всього рентгенівського випромінювання, що входить до спектрометру в процентах). Корисний енергетичний діапазон напівпровідникового спектрометра вище і становить від 1.0 до 20 кеВ проти кристал-дифракційного спектрометра, у якого цей показник в межах 0.1-15 кеВ.

2. Розділення для лінії  $K_{\alpha}$  Mn від ізотопного джерела  $^{55}\text{Fe}$ . Вимірюється півширина лінії на половині висоти. Розділення визначає відношення пік/фон для даної енергії, чутливість (або мінімальна межа виявлення слідів елементів). Роздільна здатність ЕДС в кілька разів нижчі від роздільної здатності кристалічних спектрометрів. Для ЕДС це погіршує відношення пік/фон і зменшує чутливість (тобто збільшує мінімальну масову частку) виявлення сліду елемента.

3. Максимальна швидкість лічильника спектрометра ЕДС на порядок менше швидкості, характерної для кристал-дифракційних спектрометрів.

4. Швидкість отримання і обробки аналітичної інформації. Це одне з основних досягнень спектрометра з напівпровідниковим детектором. Безперервний набір в широкому діапазоні енергій є основною перевагою для

проведенні якісного (оглядового) аналізу, і це компенсує деякі із зазначених недоліків, оскільки в цьому випадку спектрометр фіксує при наборі спектра наявність всіх елементів одночасно в аналізованій пробі. Кристал-дифракційний спектрометр для фіксації спектра елементів сканує його за спектром і на кожній реєстрованій лінії знаходиться протягом певного часу. Крім того, в кристал-дифракційному спектрометрі, як правило, використовують кілька кристалів, що охоплюють різні діапазони довжин хвиль. Тому для таких спектрометрів час набору і інтерпретація даних становить від 10 до 40 хв. В цілому, оскільки обидва типи спектрометра окремо мають як недоліки, так і переваги, при їх спільному використанні обидва ці детектора взаємно доповнюють один одного.

#### **5.2.4 Кількісний мікрорентгеноспектральний аналіз**

Використовуючи рентгенівське випромінювання, за допомогою РМА і РЕМ можна провести кількісний аналіз складу поверхні зразка розміром  $\sim 1 \text{ мкм}^2$ . Для тонких плівок і зрізів органічних матеріалів розмір аналізованого об'єкта зменшується приблизно в 10 разів.

Для аналізу багатокomпонентних матеріалів для розрахунку масових часток елементів використовують спосіб трьох поправок [10]. Кількісний аналіз можна виконати лише за наявності стандартних зразків складу (СЗС), тобто зразків, в яких масові частки елементів, що визначаються, відомі з високою часткою ймовірності і паспортизовані. Як СЗС можна використовувати чисті елементи, а також багатокomпонентні матеріали з відомим складом. Поверхні як аналізованих матеріалів, так і СЗС повинні бути ретельно і однаково підготовлені і аналізуватися в ідентичних експериментальних умовах. Способів кількісного аналізу геологічних, неорганічних, металевих, біологічних та ін. об'єктів існує

досить багато, до них необхідно додати аналіз масивних («товстих») зразків, тонких плівок на підкладках, зрізів, поверхонь зламу, міжзеренних границь тощо. Проте багато способів аналізу біологічних об'єктів, частинок, зламів, шорсткуватих поверхонь знаходяться в стадії розвитку і вдосконалення. Розглянемо найбільш загальні риси методичного та математичного забезпечення мікрорентгеноспектрального аналізу, властиві багатьом об'єктам дослідження.

#### 5.2.4.1 Спосіб трьох поправок

Спосіб трьох поправок запропонував Кестайн Р. [14] з таких міркувань. Середнє число актів іонізації  $n$  атомів елемента  $i$  на один електрон первинного пучка з енергією  $E_0$  можна представити так:

$$n = N_0 \rho C_i / A_i \int_{E_0}^{E_{кр.}} \sigma / \left( -\frac{dE}{dx} \right) dE, \quad (5.14)$$

де  $dE/dx$  – середня втрата енергії електрона на відрізку руху  $dx$  у зразку;  $N_0$  – число Авогадро;  $\rho$  – щільність матеріалу;  $A_i$  – атомна вага елемента  $i$ ;  $C_i$  – масова частка елемента  $i$ ;  $E_{кр.}$  – енергія збудження характеристичної лінії K, L, M - спектра елемента  $i$ ;  $\sigma$  – переріз іонізації – ймовірність іонізації певної електронної оболонки атома (K, L, M) аналізованого зразка електронним ударом заданої енергії на одиниці довжини відрізку пробігу. Множник  $N_0 \rho C_i / A_i$  – число атомів елемента в одиниці об'єму речовини. Вплив ефекту віддзеркалення електронів враховують введенням коефіцієнта  $R$ , який дорівнює відношенню інтенсивності дійсно генерованого рентгенівського випромінювання до випромінювання, яке генерувалося б в тому випадку, коли б випущені

електрони залишилися в зразку (фактор відображення). Середня інтенсивність  $I$  рентгенівського випромінювання атомів елемента  $i$  на один випущений електрон пропорційна  $n$ . Тоді:

$$I = \text{const} \cdot C_i R \rho \int_{E_{\text{кр.}}}^{E_0} \sigma \left/ \left( \frac{dE}{dx} \right) dE. \quad (5.15)$$

На практиці розраховувати абсолютне значення інтенсивності досить складне завдання, а вимірювану експериментальну інтенсивність ще складніше. Тому вибирають СЗС для визначення елемента  $i$  і вимірюють відношення  $\frac{I_i}{I_i^{\text{сзс}}}$ . Інтенсивність рентгенівського випромінювання аналізованого зразка і СЗС вимірюють в однакових умовах за всіма необхідними параметрами:  $E_0$ , кут відбору рентгенівського випромінювання та ін. Отже, відношення інтенсивностей набуває вигляду:

$$\frac{C_i}{C_i^{\text{сзс}}} \propto [ ] \cdot \frac{I_i}{I_i^{\text{сзс}}}, \quad (5.16)$$

де в квадратних дужках поміщений співмножник, в який входить  $R, \rho, \sigma, dE/dx$ . У першому наближенні величини  $R, \rho, \sigma, dE/dx$  можна прийняти однаковими як для аналізованого зразка, так і для СЗС. Для чистих елементів

$$C_i = \frac{I_i}{I_i^{\text{сзс}}}.$$

Це перше наближення, і його можна використовувати для попереднього оцінювання складу.

Після цього необхідно провести корекцію за кількома ефектами: відмінність в розсіянні і гальмуванні електронів у зразку і в стандарті – це називається ефектом атомного номера (фактор  $Z_i$ ); поглинання рентгенівського випромінювання в зразку  $A_i$ ; ефекти флуоресценції  $F_i$ , і в

деяких випадках флуоресценцію, обумовлену безперервним рентгенівським випромінюванням. У загальному випадку вираз для поправок має вигляд:

$$C_i = (ZAF)_i \cdot \frac{I_i}{I_i^{сзс}}. \quad (5.17)$$

Цей підхід називають способом трьох поправок (ZAF).

Поправку на поглинання модернізував Філібер [15]. Він увів фактор поглинання:

$$A_i = \frac{f(\chi)_{сз}}{f(\chi)_{зр}}, \quad (5.18)$$

де  $\chi = \left(\frac{\mu}{\rho}\right) \frac{1}{\cos\psi}$ , в якому  $\psi$  – кут виходу флуоресцентного випромінювання із зразка,  $\frac{\mu}{\rho}$ , – масовий коефіцієнт поглинання рентгенівського випромінювання даної аналітичної лінії в зразку. Явний вигляд функції наведено у виразі [13]:

$$f(\chi) = \frac{1}{1 + \left(\frac{\chi}{\sigma}\right) \left(1 + \frac{h}{1+h} \cdot \frac{\chi}{\sigma}\right)},$$

в якому:

$$h = 1.2A/Z^2; \chi = \mu/\rho \sin\psi; \sigma = 4.0 \cdot 10^5 / (E_0^{1.65} - E_v^{1.65}), \mu/\rho - \text{масовий коефіцієнт}$$

поглинання для чистого елемента.

Поправка на атомний номер обумовлена відображенням і гальмуванням електронів, і обидва ці явища залежать від середнього атомного номера мішені. Тому, якщо середній атомний номер аналізованого і стандартного зразків відрізняються, то треба вводити поправку на атомний номер  $\bar{Z} = \sum_i C_i Z_i$ . Найбільш точним виразом для фактора атомного номера для



елемента  $i$  є формула Данкамба і Ріда [16]:

$$Z_i = \left( \frac{R_i}{R_i^*} \right) \left[ \frac{\int_{E_{кр.}}^{E_0} (\sigma/S) dE}{\int_{E_{кр.}}^{E_0} (\sigma/S^*) dE} \right], \quad (5.19)$$

де  $R_i, R_i^*$  – фактори зворотного розсіювання для елемента  $i$  в еталоні та зразку відповідно,  $R_i$  є відношення загального числа фотонів, дійсно генерованих в зразку до загальної кількості фотонів, що генеруються в зразку при відсутності відбитих електронів;  $\sigma$  – переріз іонізації – ймовірність іонізації даної внутрішньої електронної оболонки атома в мішені електроном даної енергії на одиницю відстані пробігу;

$S = \left( \frac{1}{\rho} \right) \left( \frac{dE}{dx} \right)$  – гальмівна здатність електрона в інтервалі енергій

$1 \leq E \leq 50$  кВ. Для розрахунку гальмівної здатності можна використовувати формулу Бете (5.4).

Якщо енергія  $E$  характеристичного рентгенівського випромінювання атомів елемента  $j$  в пробі вище, ніж  $E_{кр.}$  потенціалу збудження атомів елемента  $i$  ( $i$  – елемент, що визначається), то необхідно враховувати вторинну флуоресценцію, вводячи поправки для визначення масової частки елемента  $i$ . Така необхідність обумовлена тим, що енергія рентгенівського випромінювання від атомів елемента  $j$  достатня для збудження вторинного флуоресцентного випромінювання атомів елемента  $i$ , тому інтенсивність рентгенівського випромінювання атомів елемента  $i$  буде вищою, ніж якби його випромінювання збуджувалось тільки електронним ударом. Тобто відбувається, так би мовити, додаткове підзбудження випромінювання атомів елемента  $i$  флуоресцентним випромінюванням атомами елемента  $j$ . Для  $F_i$  можна використовувати такий вираз:

$$F_i = \frac{\left[ 1 + \sum_j \left( \frac{I_{ij}^f}{I_i} \right) \right]^{c_3}}{\left[ 1 + \sum_j \left( \frac{I_{ij}^f}{I_i} \right) \right]^{z_p}}. \quad (5.20)$$

Поправний фактор  $\frac{I_{ij}^f}{I_i}$  – відношення інтенсивності випромінювання  $I_{ij}^f$ , що збуджується флуоресценцією атомами елемента  $j$ , до інтенсивності випромінювання атомів елемента  $i$ , що збуджується електронами. Загальну поправку отримують підсумовуванням флуоресценції атомів елемента  $i$ , що викликається усіма атомами елементів  $j$  у пробі. Найбільшого поширення набув вираз для фактора поправки  $\frac{I_{ij}^f}{I_i}$ , виведений Рідом [17]. Для урахування інтенсивності флуоресценції, обумовленої безперервним спектром, використовують вираз, отриманий Хеноком [18].

З використанням поправних множників масову частку елемента обчислюють способом послідовних наближень (ітерацій) за процедурою, запропонованою Кріссом і Бірксом [19]. Розрахунки, виконані за вказаними співвідношенням поправок, показали достатню збіжність із дійсними масовими частками елементів, що визначаються в пробах [10].

Необхідно відзначити, що для визначення величин поправок використовують різні способи розрахунків, поряд із зазначеними вище. Вони відрізняються різним ступенем точності, межами застосовності і іншими параметрами. Сучасне програмне забезпечення багатьох мікроаналізаторів має, як правило, кілька варіантів програми розрахунку поправок. Отже, спосіб трьох поправок найбільш розвинутий і найбільш часто використовуваний спосіб для застосування в МРСА.

### 5.2.5 Можливості мікроаналізу

Рентгеноспектральний мікроаналіз має такі можливості [27].

1. Рентгеноспектральний мікроаналіз не придатний для визначення елементів з порядковим номером  $z < 4$  в металевих сплавах і інших об'єктах.

2. Під час проведення аналізу виникають складнощі, викликані накладенням спектра елемента, коли на лінії К-спектра накладається лінія L- або M-спектрів, особливо при використанні напівпровідникової техніки як реєструючого устаткування внаслідок невисокої роздільної здатності.

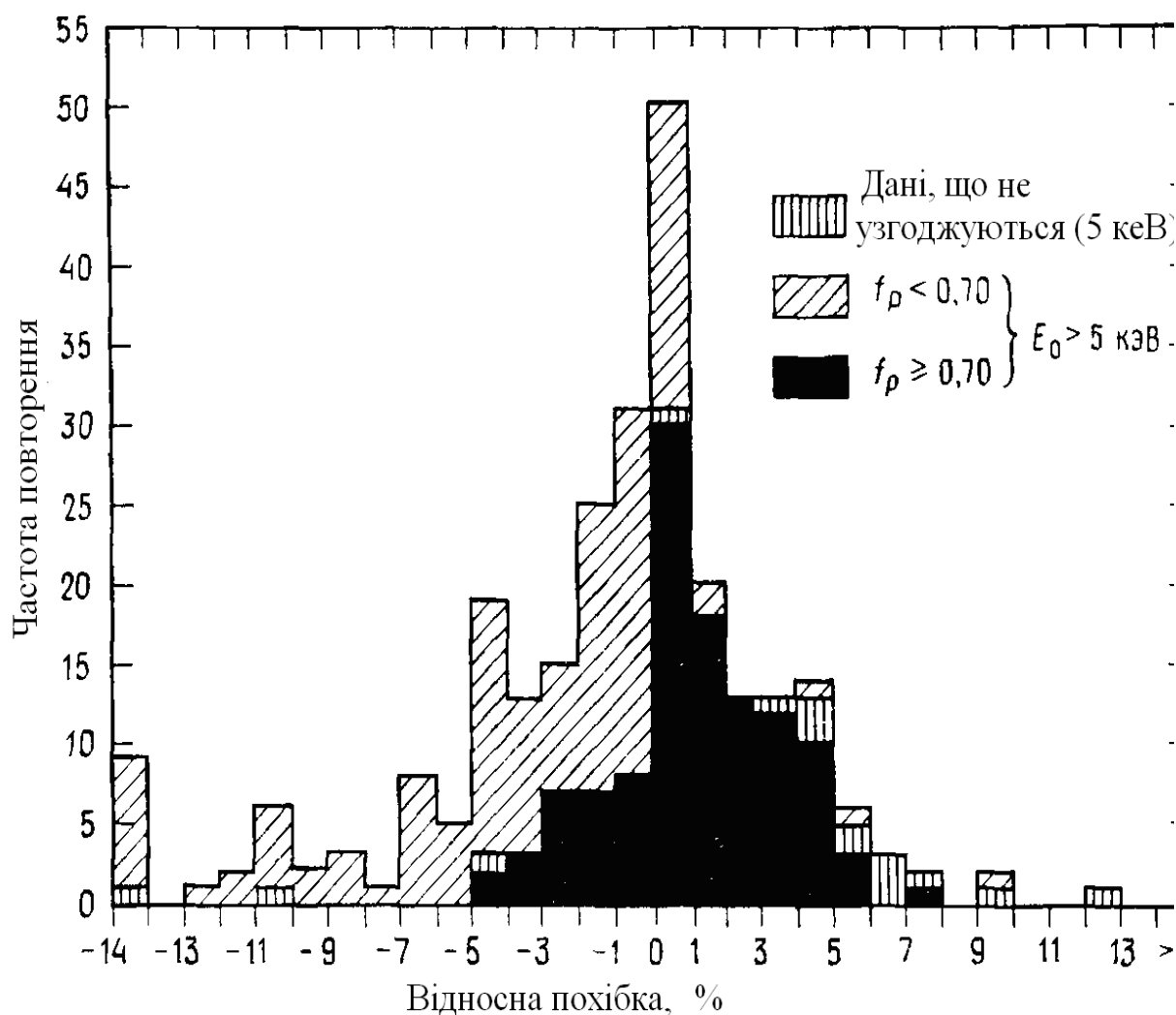
3. Локальність методу, тобто об'єм речовини, в якому збуджується характеристичне рентгенівське випромінювання, визначається діаметром електронного зонда. Він залежить від прискорювальної напруги і хімічного складу матеріалу. Діаметр зонда може становити 0.1-0.5 мкм.

4. Межа виявлення (чутливість методу) оцінюється як частка елемента в масових відсотках, яка може бути виявлена в даній матриці з імовірністю не менше 95 %. Межа виявлення залежить від відношення інтенсивності сигналу до рівня фону, тривалості вимірювань, напруги, складу матриці. Для елементів із  $z \geq 10$  досяжна межа виявлення на рівні 0.01 % (за масою), для елементів із  $z < 10$  вона становить 0.1 % (за масою).

5. Точність результатів визначення залежить від систематичних похибок, що вносяться приладом, а також від точності внесення поправок, та випадкових методичних похибок. Виявлення цих похибок, а також використання тих чи інших способів розрахунку поправок є предметом методики проведення аналізу, що розробляється дослідником окремо для кожного матеріалу або групи матеріалів.

6. Методом рентгеноспектрального мікроаналізу можна виконувати аналіз в точці, сканувати уздовж обраної лінії або по площі ділянки. Аналіз

розподілу елементів може бути виконаний якісно, напівкількісно і кількісно.



**Рис. 5.16** Гістограма результатів кількісного мікрорентгеноспектрального аналізу бінарного сплаву з використанням способу трьох поправок

Численні приклади використання рентгеноспектрального мікроаналізу в різних завданнях фундаментального і прикладного характеру наведені у відповідній науковій та навчальній літературі [10, 20]. Там же можна знайти рекомендації для підготовки різних проб: органічних, неорганічних матеріалів, порошків, наночастинок, провідних та непровідних покриттів – до проведення аналізу.

Як приклад точності визначення наведені гістограми розподілу відносної похибки результатів аналізу групи з 264 гомогенних зразків бінарних сплавів металів Cu-Au [10], рис. 5.16. Сплави були досліджені в Національному бюро стандартів (США) на промисловому мікроаналізаторі з кристал-дифракційними спектрометрами для різних режимів роботи. Масові частки обчислювали з використанням способу трьох поправок. Як видно з рис. 5.16, відносна похибка вимірювань не перевищує  $\pm 10\%$ , а максимум її розподілу знаходиться в межах  $1\%$ .

### **Питання для самоконтролю**

1. Які основні поняття електронної мікроскопії та які види електронних мікроскопів вам відомі? Що таке растр і чому мікроскоп сканувальний?
2. На яких фізичних явищах базується робота сканувальних електронних мікроскопів?
3. Як відбувається пружне розсіювання і якими параметрами його можна описати?
4. Які процеси відбуваються під час непружного розсіювання електронів і яким чином? Вкажіть параметри, які застосовують для опису непружного розсіювання електронів та їх фізичний сенс. Чому процеси пружного і непружного розсіювання конкурують між собою?
5. Що має вигляд груші під час взаємодії потоку електронів із зразком і чому? Чому різні види сигналів мають різну глибину виходу?
6. Які види випромінювання утворюються під час пружного і непружного розсіювання? Що таке безперервний і характеристичний рентгеновський спектр? Яким чином (завдяки яким факторам) може виникнути вторинне (характеристичне) випромінювання? Чи може випускатися оже-електрон? Чому виникає катодолюмінісценція і чим вона

пояснюється?

7. Вкажіть основні вузли пристрою мікроскопа та їх призначення.

8. Якими характеристиками визначається роздільна здатність приладів? Як зменшують недоліки електронної оптики?

9. Які детектори електронів використовують в РЕМ і як вони працюють?

10. Як формується зображення об'єктів дослідження в РЕМ?

11. До яких об'єктів може бути застосований метод РЕМ? Як готують різного виду зразки для проведення досліджень?

12. Що є джерелом інформації у рентгенівському мікроаналізі?

13. Чим відрізняється прилад для рентгенівського мікроаналізу від приладу для растрової електронної мікроскопії?

14. Як утворюється гальмівне і характеристичне рентгенівське випромінювання досліджуваного зразка? Як ви розумієте енергію іонізації атомного рівня? Що описує закон Мозлі?

15. Як утворюються характеристичні рентгенівські лінії різних серій? Чому при наявності ліній К-серії існують лінії L-, M- та інших серій? Від чого залежить інтенсивність окремих ліній?

16. Як працюють хвильові та енергодисперсійні спектрометри рентгенівського випромінювання? Які детектори більш привабливі для отримання надійних і достовірних результатів? Порівняйте роботу спектрометра з ЕДС і кристального.

17. В чому полягає сенс використання трьох поправок для розрахунків масових часток елементів аналізованої проби? Поправки на які саме ефекти маються на увазі і як вони працюють?

18. Перелічить можливості методу мікрорентгеноспектрального аналізу. Як ви оцінюєте точність результатів аналізу різних матеріалів цим методом? Наведіть приклади застосування методу в дослідженнях.

## **РОЗДІЛ VI**

### **РОЗСПІЮВАННЯ ЕЛЕКТРОНІВ**

#### **6.1 Просвічувальна електронна мікроскопія**

##### **6.1.1 Завдання просвічувальної мікроскопії**

Поряд із визначенням складу поверхонь важливим завданням є визначення структури приповерхневих і поверхневих шарів, тобто визначення геометричного розміщення елементів відносно один одного, відносно нижчих шарів, визначення розмірів двовимірних елементарних комірок. Вирішення цього завдання зводиться до визначення симетрії розташування атомів на поверхні і визначення позицій окремих атомів. У разі вирішення цих завдань об'ємними методами отримують картини дифракції розсіяних рентгенівських променів і потім аналізують їх. Для цього також можуть використовуватись нейтрони, електрони, іони, розсіяні від монокристалічного зразка. В результаті отримується інформація щодо симетрії, розміру тривимірної елементарної комірки та її форми. Одним з таких методів є просвічувальна електронна мікроскопія.

Просвічувальна електронна мікроскопія (ПЕМ) являє собою клас електронних приладів, де зображення будови об'єкта формує електронний пучок в ході його проходження та взаємодії з атомами твердого тіла. Під час цього проявляються хвильові властивості електрона.

Основне завдання ПЕМ – аналіз елементарних дефектів кристалографічної будови (дислокації, дефекти упаковки, дефекти об'ємного характеру). Формування зображення будови об'єкта в ПЕМ засноване на взаємодії електронного пучка з періодично розташованими атомами. Така взаємодія забезпечується когерентністю хвильового випромінювання. Дифракція електронів має особливості в порівнянні з рентгенівською дифракцією.

### 6.1.2 Розсіювання електронів

Основою методу аналізу атомно-кристалічної структури в просвічувальній електронній мікроскопії є розсіювання електронів без зміни їх енергії в ході проходження через речовину. Пружне розсіювання електронів пов'язане з їх рухом у полі електричного потенціалу атомів. Випущений потік електронів можна описати плоскою хвилею:

$$\Psi_0 = ae^{i(\mathbf{k}\mathbf{r})}. \quad (6.1)$$

Коли поле з напругою  $U$  прискорює електрони, то його повна енергія  $E = eU$ , де  $e$  – заряд електрона, а  $U$  виражається в абсолютних електростатичних одиницях. Довжина хвилі де Бройля електронів в цьому потоці, як відомо з квантової механіки, є  $\lambda = \frac{h}{p}$ ;  $\left( \hbar = \frac{h}{2\pi} \right)$ , де  $\hbar$  – постійна Планка,  $p$  – імпульс електрона,  $p^2 = 2mE$ , де  $E$  – кінетична енергія, звідси:

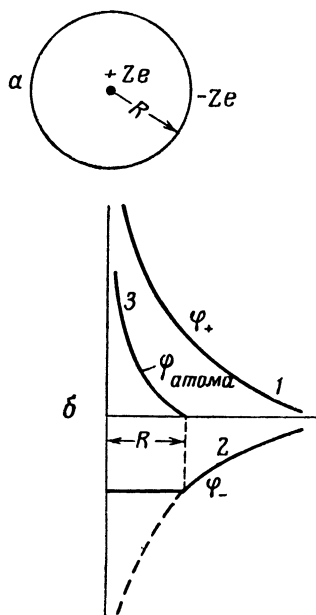
$$\lambda_{\text{ел}} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} [\text{см}], \text{ або } \lambda_{\text{ел}} = \frac{12,3}{\sqrt{E}} [\text{\AA}], \quad E = eU, \quad U \text{ у вольтах.}$$

Розрізняють дифракцію швидких електронів (електронів високих енергій, ДЕВЕ або HEED – High Energy Electron Diffraction), коли  $U = 50 - 100$  кВ,  $\lambda \approx 0,05 \text{\AA}$ , і дифракцію повільних електронів (електронів низьких енергій, ДЕНЕ (LEED – Low Energy Electron Diffraction), коли  $U = 10 - 300$  В,  $\lambda \approx 1 - 4 \text{\AA}$  [22].

Для розсіювання в будь-якому об'єкті  $U(\mathbf{r}) = e\phi(\mathbf{r})$ , де  $\phi(\mathbf{r})$  – розподіл електростатичного потенціалу. Отже, розсіювальною субстанцією в дифракції електронів є електростатичний потенціал, який відіграє таку ж роль, як електронна щільність  $\rho(\mathbf{r})$  у розсіюванні рентгенівських променів. Електростатичний потенціал атома складається з потенціалу позитивно за-



рядженого ядра і потенціалу екрануючих його негативно заряджених електронних оболонок. Якщо вважати розподіл заряду електронної оболонки всередині сфери радіуса  $R$  (радіуса атома) рівномірним, то загальний хід потенціалу атома можна уявити, виходячи з його моделі у вигляді сферичного конденсатора (рис. 6.1, а) [26]. Точковий позитивний заряд  $(+Ze)$  оточений сферою радіуса  $R$  із загальним негативним зарядом  $(-Ze)$ . Потенціал негативного заряду всередині сфери постійний і дорівнює  $\left(-Ze/R\right)$ , а поза нею спадає як  $\left(-Ze/r\right)$ , тобто, як потенціал точкового джерела, поміщеного в початок координат (рис. 6.1, б, крива 2).



**Рис. 6.1** Модель атома у вигляді сферичного конденсатора:  
а – розподіл заряду;  
б – криві потенціалу позитивного (1), негативного (2) і (3) сумарного потенціалу

Сумарний потенціал і є потенціал атома, рівний  $\left(Ze/r - Ze/R\right)$  всередині сфери і рівний нулю – поза сферою (рис. 6.1, б, крива 3). Заряд оболонки атома повністю екранує потенціал ядра поза оболонкою і зменшує його всередині оболонки.

Розсіювання електронного пучка на періодичному об'єкті, яким є 3-вимірний періодичний ґраткований зразок, має ті ж властивості інтерференції між сусідніми хвильовими пучками, коли між ними з'являються фазові співвідношення, якщо ці хвилі поширюються від когерентного джерела. Співвідношення між фазами визначаються геометрією розташування розсіювальних об'єктів, параметрами джерела електронів, розмірами об'єктів. Внаслідок розсіювання і подальшої інтерференції ви-

промінювання, що виходить від об'єкта, відхиляється від початкового і поширюється за певними напрямками. Виникає хвильове поле, яке містить

всю інформацію щодо об'єкта. Розсіяне інтерфероване випромінювання, що утворюється після взаємодії з об'єктами, реєстрували раніше на фотопластини, а в сучасному обладнанні реєструють на екрані монітора. Контраст, що виникає на зображенні, пов'язаний з тим, що інтенсивність різних ділянок різна. Проходження випромінювання (електронів) через зразок супроводжується їх пружним і не пружним розсіянням, а також поглинанням. У просвічувальній електронній мікроскопії розглядають тільки пружно розсіяні електрони.

Розрахунок картини контрасту, тобто амплітуди і інтенсивності розсіяних електронних хвиль зводиться до розрахунку інтенсивності дифрагованого пучка. Для вирішення цього завдання використовують методи кінематичної теорії розсіювання [26]. Кінематична теорія розсіювання використовує такі основні допущення:

- 1 – інтенсивність дифрагованого пучка значно менше інтенсивності прямого пучка;
- 2 – первинний і дифрагований пучок не взаємодіють;
- 3 – електрони пучка відчують тільки одноразове розсіювання.

Відповідно до цієї теорії в процесі взаємодії первинного пучка з розсіювальною системою кожен атом стає джерелом розсіяної сферичної хвилі такої ж довжини, як і довжина хвилі випущеного потоку електронів. В результаті на відстані, що значно перевищує довжину хвилі, розсіяні хвилі інтерферують одна з одною і утворюють в кожній точці простору результуючі дифраговані хвилі. На відстанях, що значно перевищують постійну решітки розсіювального об'єкта хвильовий фронт поширюється як фронт плоскої хвилі. Дифракційні максимуми (максимуми амплітуди розсіяних хвиль) з'являються в тих точках простору, де виконується умова Лауе. Для розсіювання на просторових тривимірних ґратках з періодами **a**, **b**, **c** уздовж трьох некомпланарних напрямків ця умова має вигляд:

$$\begin{aligned} a(\cos \varphi - \cos \varphi_0) &= h_1 \lambda \\ b(\cos \psi - \cos \psi_0) &= h_2 \lambda \\ c(\cos \chi - \cos \chi_0) &= h_3 \lambda, \end{aligned} \quad (6.2)$$

де  $h_1, h_2, h_3$  – цілі числа;  $\varphi_0, \psi_0, \chi_0$  – кути первинного падаючого потоку з напрямком розсіювальних атомних рядів;  $\varphi, \psi, \chi$  – кути дифрагованої хвилі з напрямком розсіювальних атомів. У векторному вигляді цю систему рівняння Лауе записують у вигляді скалярного добутку:

$$(\mathbf{a}_i, \mathbf{n} - \mathbf{n}_0) = h_i \lambda, \quad (6.3)$$

де  $\mathbf{a}_i$  – періоди 3-вимірної решітки;  $\mathbf{n}, \mathbf{n}_0$  – одиничні вектори напрямків руху плоскої первинної і розсіяної дифрагованої хвилі відповідно;  $h_i$  – ціле число. Для появи максимуму амплітуди в точках простору необхідно, щоб умова Лауе виконувалася одночасно для всіх трьох не компланарних просторових напрямів.

Для визначення параметрів решітки  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  керуються методами, розробленими в рентгенографії. Використовують поняття оберненої ґратки [21]. Для скалярного добутку векторів прямої і оберненої ґраток виконується співвідношення:

$$(\mathbf{a}_i, \mathbf{b}_j^*) = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, i = j \\ 0, i \neq j \end{cases}, \quad (6.4)$$

де  $\mathbf{b}_j^*$  – вектор оберненої ґратки, побудованої на векторах прямої ґратки  $\mathbf{a}_i = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ . Умова дифракції з введенням поняття оберненої ґратки формулюють так: дифракційні максимуми виникають в тих напрямках, де вектор оберненої ґратки з'єднує два будь-яких в ній вузла.

Розглянемо особливості та переваги використання розсіювання електронів для вивчення структур фізичних систем у порівнянні з іншими дифракційними методами, наприклад, розсіюванням рентгенівського

випромінювання [24]. Розсіяння електронів і рентгенівських промінів мають певні відмінності.

1. Атомна амплітуда розсіяння електронів (амплітуда розсіяння електрона одним атомом) слабкіше, ніж в рентгенографії, залежить від атомного номера розсіювального атома  $f_{\text{ел}}(z) \sim z^{2/3}$ . Це створює сприятливіші умови для дослідження легких елементів в присутності важких.

2. Ефективний переріз розсіювання електронів – величина того ж порядку, що і перетин атома, а абсолютне значення амплітуди розсіювання електронів на 2-3 порядки вище абсолютних амплітуд розсіювання рентгенівського випромінювання, до того ж інтенсивність більша в  $10^6$  разів. Це дає можливість отримати дифракційні картини з речовин у дуже малих кількостях: окремі частинки, плівки товщиною 20-1000 Å.

3. Електронний пучок отримують за допомогою електронної гармати, в якій ефективний розмір джерела визначається діаметром від 1-2 до 10 мкм, а для загострених холодних катодів – кілька десятків ангстрем (20-50 Å). Перевага використання електронного пучка – можливість його фокусування за допомогою електронних лінз, а також їх колімування. Використовують пучки з розбіжністю  $10^{-3} - 10^{-4}$  радіан, навіть  $10^{-6}$  радіан.

4. Електронний мікроскоп дає можливість отримувати деталі мікроструктури об'єктів, що знаходяться за межами розділення оптичного мікроскопа, тобто розміром менше, ніж 0.2 мкм. Сучасні мікроскопи мають розділення близько  $1 - 2 \text{ Å}$ . У них можна отримати картину дифракції від ділянки зразка з поперечним перетином близько 1 мкм, тобто мікродифракції, що є важливим засобом аналізу. Найбільші можливості ПЕМ досягаються безпосереднім вивченням структури об'єктів, приготованих у вигляді тонкої ( $\sim 0.01$  мкм) фольги. На кристалічних об'єктах дифракція еле-

ктронів визначає контраст (відмінність в освітленості) мікроскопічних об'єктів. З використанням ПЕМ виявляються відмінності щодо кристалічної структури або орієнтуванні ділянки об'єкта, порушення (дефекти) кристалічної структури. Сучасні ПЕМ мають можливість створення дуже тонкого падаючого на зразок пучка електронів ( $\sim 1\text{ нм}$ ), що уможливило вивчення структури і складу об'єкта від точки до точки в режимі растрової (скануючої) електронної мікроскопії.

### **6.1.3 Відомості про прилад**

Електронографічні дослідження застосовують для вивчення структури поверхонь матеріалів, приготованих у вигляді тонких плівок. Використання кінематичної теорії розсіювання для розрахунку картини дифракції передбачає її придатність для дуже тонких кристалів – товщиною менше або близько 10 нм.

Дослідження дифракції електронів проводять в спеціальних приладах – електронографах і просвічувальних електронних мікроскопах. Електронограми отримують зйомкою на просвічування і відображення. Будемо розглядати розсіювання електронів зйомкою на просвічування.

#### **6.1.3.1 Основні вузли просвічувальних мікроскопів**

Зовнішній вигляд просвічувального електронного мікроскопа показаний на рис. 6.2. Основним вузлом мікроскопа є колона, встановлена на центральну консоль. Колону можна розбити на такі складові частини: освітлювальна система (освітлювач), лінзова система формування і збільшення зображення, камера спостереження і камера реєстрації [98]. На рис. 6.3 представлена схема оптичної колони просвічувального мікроскопа. Вона скла-

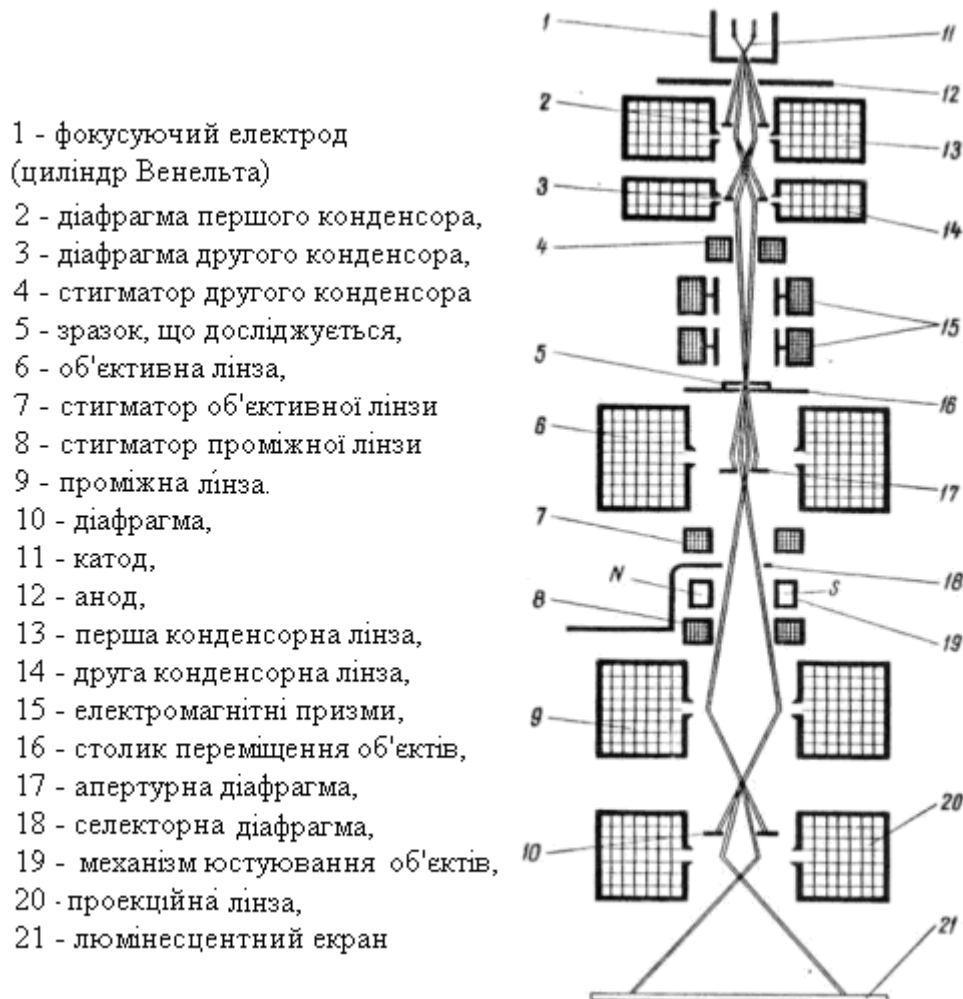
дається з освітлювача на основі тетродної схеми, що включає триелектродну електронну гармату з термоемісійним катодом, конденсорні лінзи і обмежувальні діафрагми, а також об'єкту, проміжну і проекційну лінзи і люмінесцентний екран.



**Рис. 6.2 Зовнішній вид мікроскопа JEOL JEM 2100 (200 кеВ)**

Для отримання високоякісного зображення колона устаткована додатково таким обладнанням: електромагнітні призми – для управління переміщенням пучка; столик для переміщення зразка, стигматори об'єктної і проміжної лінз; селекторна діафрагма. Головним призначенням освітлювача є отримання сфокусованого однорідного по перетину пучка електронів діаметром не менше 10 мкм, який направляють на об'єкт. Число конденсорних лінз в останніх моделях збільшують з двох до трьох, це ефективніше

для управління електронним пучком. Прискорювальні трубки мають кілька ступенів прискорення (до 6). Блок змінних діафрагм має 3-4 отвори різного діаметру, діаметри діафрагм змінюються в діапазоні 10-200 мкм.



**Рис. 6.3** Схема оптичної колони мікроскопа

Розглянемо конструкцію і особливості роботи деяких основних вузлів приладу [23, 25, 98].

### **Джерела електронів (електронні гармати)**

Електронний пучок в ПЕМ повинен мати певні характеристики, які задаються як електронним джерелом, так і конструкцією гармати. Основні характеристики джерела електронів: інтенсивність, яскравість, когерентність, стабільність. Просторова когерентність обумовлена розміром джерела. У ПЕМ використовують два основних види електронних гармат: тер-

моелектронні (ТЕГ) і автоелектронні (АЕГ), і вони не взаємозамінні. ПЕМ з АЕГ в 2 рази дорожче, ніж з ТЕГ. У ТЕГ-джерелах використовують матеріали або з високою температурою плавлення, або з дуже малою роботою виходу. На практиці це або нитка з W (температура плавлення 3660 К) або з гексабориду лантану ( $\text{LaB}_6$ ) з низькою роботою виходу.

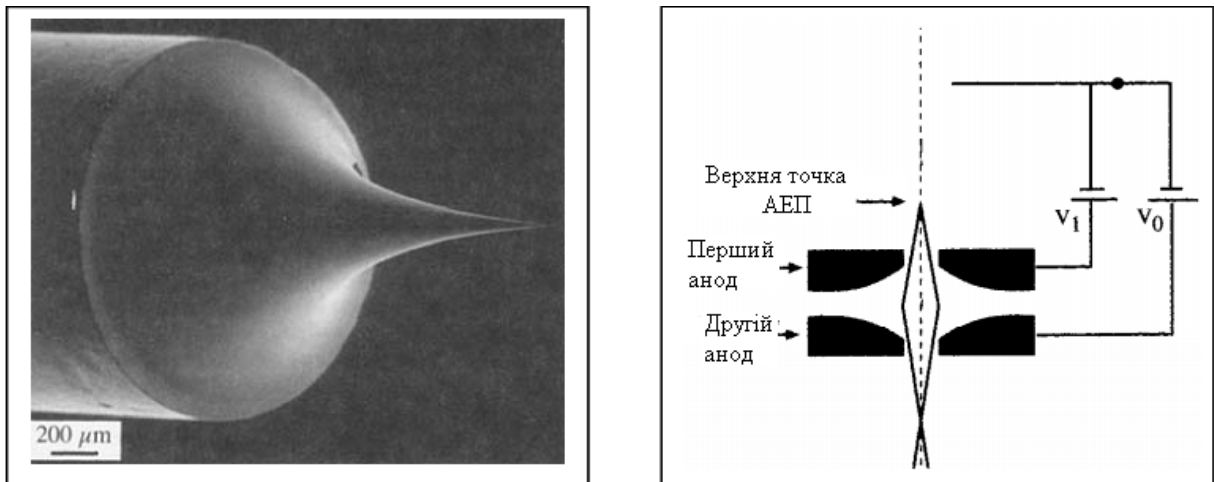


Рис. 6.4 Катод АЕГ і електронна схема його роботи

Джерелом АЕГ є діод, в якому катодом є нитка з W, кінець якої сильно витягнутий і загострений. Анод складається з двох частин. Перший анод має позитивний потенціал щодо катода і є «витягаючим» для електронів електродом. Другий електрод прискорює електрони до необхідної енергії. Пристрій катода АЕГ і схема його роботи показано на рис. 6.4. Для роботи АЕГ істотним є вимога високого вакууму, до  $10^{-10}$  торр.

Інтенсивність джерела електронів – це число електронів, що випускаються в одиницю часу, віднесена до одиниці площі випромінюваної поверхні – щільність емітованого струму. Яскравість джерела – щільність струму в одиниці тілесного кута. Джерело з діаметром  $d_0$ , випромінюючої поверхню, що випускає струм  $i_e$  з кутовою розбіжністю  $\alpha_0$  має яскравість, яка визначається співвідношенням:



$$\beta = \frac{4i_e}{(\pi d_0 \alpha_0)^2}.$$

Чим вище яскравість, тим вище щільність струму на зразку, тим більшу інформацію можна отримати.

Когерентність пучка електронів забезпечує в рухомому хвильовому пакеті електронів однаковість їх енергії і довжини хвилі, тобто це, по суті, його монохроматичність. Когерентність джерела забезпечує використання стабілізованих блоків живлення джерела електронів і стабільність високої напруги. У реальному пучку розкид електронів за енергіями не перевищує меж від 0.1 еВ до 3 еВ, залежно від конструкції і типу джерела (автоемісійні, термоемісійні відповідно).

Стабільність пучка – це стабільність високої напруги і електронного джерела. Більшу стабільність мають термоелектронні джерела в порівнянні з автоелектронними (1 % варіації інтенсивності за годину проти 5 %).

### Лінзи

Найважливішою частиною ПЕМ, що визначає його основні характеристики, є лінзи. Лінзи збирають промені, що йдуть від точки об'єкта, і фокусують в точку на фокальній площині. Положення електронних лінз фіксоване, а фокусна відстань в них змінюється варіацією струму через обмотку. Найбільш важливою лінзою є об'єктна лінза, тому що вона формує зображення і електронограми, які потім будуть збільшені іншими лінзами. Об'єктні лінзи, на відміну від більшості інших, є сильними (короткофокусними) лінзами.

Основні дефекти лінз, що обмежують роздільну здатність приладу: **сферична аберація, хроматична аберація, астигматизм. Сферична аберація** пов'язана з неідеальною дією лінзи на промені, що йдуть уздовж її оптичної осі. Чим далі від осі рухається електрон, тим сильніше він відхиляється у напрямку до осі. В такому випадку точка зображується у вигляді

диска кінцевого розміру. Якщо сферична аберація відсутня, то зображення повинно бути точковим у площині гаусівського зображення.

**Хроматична аберація** пов'язана з не монохроматичністю електронів і з різним відхиленням електронів, що відрізняються енергією в електромагнітному полі. Електрони з більш низькими енергіями відхиляються на більший кут і навпаки. Варіації високої напруги достатньо малі, порядку  $10^{-6}$  еВ, тобто для 100 кеВ складає 0.1 еВ. Тому хроматична аберація не є проблемою. Однак непружні процеси розмивають спектр електронів після проходження зразка, і зображення точки в площині найкращого фокусування буде диском. Радіус цього диска пропорційний втраті енергії для непружних зіткнень. Чим більше товщина плівок, тим вище втрати.

**Виникнення астигматизму** пов'язане з порушенням ідеальності симетрії поля лінз. У міжполюсному зазорі електромагнітних лінз поля повинні бути ідеально аксіально-симетричними. Аксіальна симетрія поля може порушуватися через неточності профілю сердечників магнітома'ючого заліза лінз. До цього призводять забруднення отворів, неоднорідність хімічного складу матеріалу сердечника та інші дефекти. Астигматизм призводить до розмиття зображення, і тоді замість точки бачимо диск. Астигматизм коригують стигматорами, невеликими лінзами, поле яких компенсує неоднорідності поля основної лінзи. Стигматори використовують в конденсорній і об'єктній лінзах.

Описані основні дефекти лінз впливають на роздільну здатність приладу. Виходячи з критерію Релея для визначення роздільної здатності оптичних систем, для поліпшення розділення мікроскопа необхідно:

- 1) зменшувати довжину хвилі (збільшувати прискорювальну напругу);
- 2) вдосконалювати конструкцію приладу поліпшенням передавальної функції об'єктної лінзи мікроскопа, підвищенням точності і якості виготовлення деталей.

Після взаємодії з об'єктом пучок розсіяних електронів потрапляє в магнітне поле об'єктивної лінзи (об'єктива), яка регулює збільшення в 50-100 разів і дозволяє отримати зображення ділянки об'єкта і дифракційну картину від об'єкта. Об'єктивна лінза – короткофокусна, довжина її фокуса становить 3-5 мм, що необхідно для зменшення сферичної аберації. Стигматор об'єктної лінзи коригує симетрію електромагнітного поля лінзи. Далі знаходяться проміжні лінзи для збільшення зображення і перебудови роботи приладу в режим зображення або режим дифракції. Кінцеве зображення в цій системі (зображення на екрані монітора) створює проекційна лінза. Ця лінза має велику глибину чіткості.

### **Зображення. Реєстрація електронів**

У процесі електронно-мікроскопічних досліджень за об'єктом можна спостерігати через оглядове вікно камери спостереження, яка розташована нижче проекційної лінзи. Для цього використовують електронні перетворення зображення, що уможливорює виведення інформації на екран моніторів і виконання обробки зображення за заданими програмами безпосередньо в процесі вивчення ділянки поверхні досліджуваного зразка.

Зображення в ПЕМ – це двовимірний розподіл інтенсивності, що виходить в результаті взаємодії електронів зі зразком. У стандартному режимі роботи ПЕМ (не в скануючому) для реєстрації зображення та дифракційної картини у сучасних приладах використовують CCD-камери (CCD – charge-coupled device), які дають можливість бачити і аналізувати зображення on-line. Її ще називають ПЗЗ-камера (прилад із зарядним зв'язком). Це спеціалізована аналогова інтегральна мікросхема з світлочутливих фотодіодів. Крім того, в режимі нормальної ПЕМ зображення і дифракційна картина статичні, і їх можна побачити на екрані. Люмінесцентний екран покритий речовиною ZnS і випускає випромінювання довжиною хвилі 450 нм, що найбільш сприятливо для очей.

Для реєстрації електронів використовують два типи детекторів: напівпровідниковий і сцинтиляційний з фотопомножувачем.

Всі елементи оптичної колони вакуумно-щільно з'єднані між собою. Оптична система в цілому підключена до високовакуумної відкочувальної системи, яка забезпечує вакуум в діапазоні від  $10^{-1}$  до  $10^{-9}$  Па (торр).

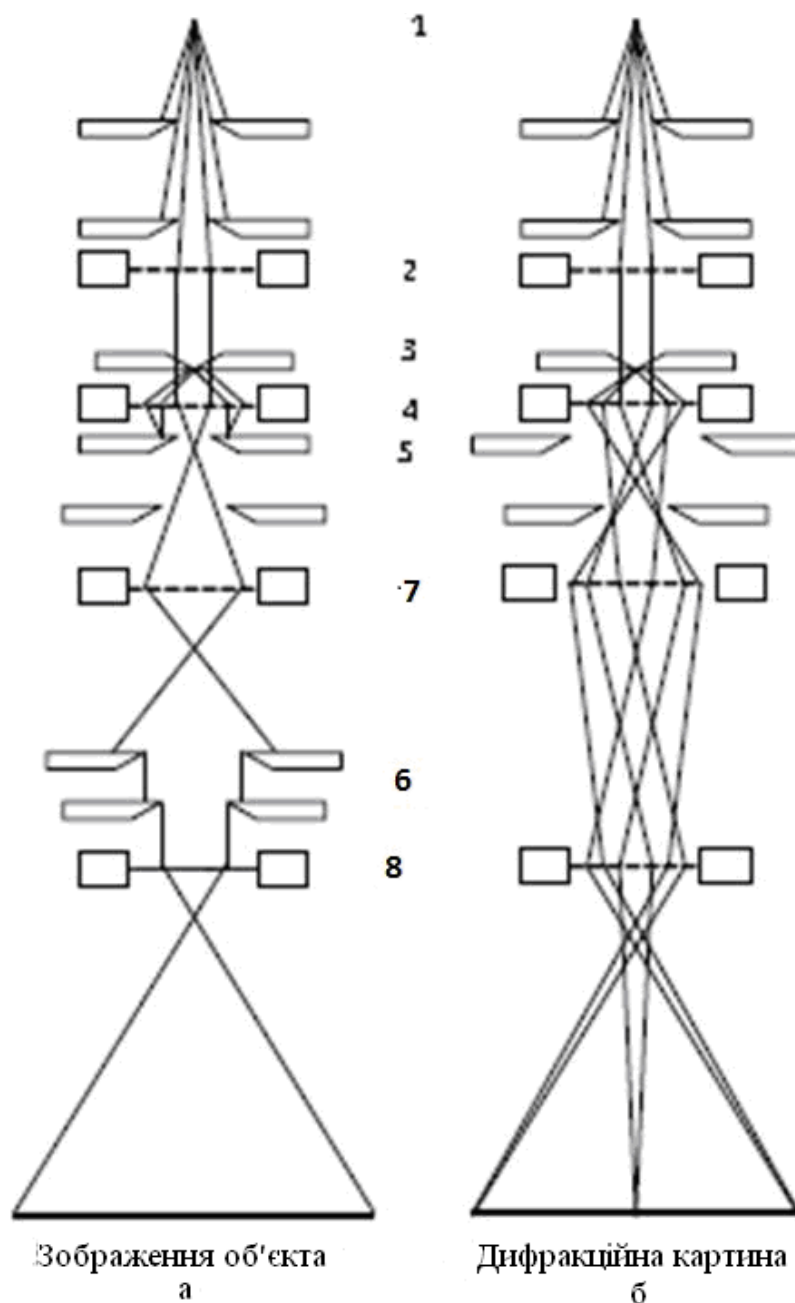
Зразок для досліджень кріпиться в тримачі і транспортується через шлюз в поле об'єктної лінзи. Тримач називають ще гоніометром, тому що він забезпечує кілька ступенів свободи – 3 поступальних (x,y,z) і дві обертальних. Він може бути забезпечений пристроєм нагріву, охолодження, механічних навантажень та іншими додатковими можливостями для проведення експерименту.

Більш детально ознайомитися з роботою ПЕМ і його окремих вузлів можна в [99, 100].

#### **6.1.4 Формування зображень. Режим роботи**

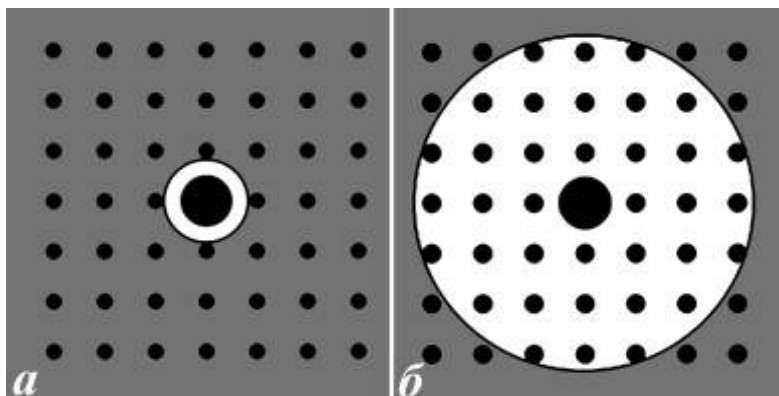
У ПЕМ освітлювач створює електронний пучок з певними властивостями. Електронний пучок потрапляє на зразок і взаємодіє з ним. Пружно розсіяні електрони після інтерференції за допомогою об'єктної лінзи формують зображення. Електрони потрапляють в магнітне поле об'єктної лінзи, відхиляються цим полем, а потім паралельні промені з різних точок об'єкта збираються в одну точку на задній фокальній площині цієї лінзи. Хід променів показаний на рис. 6.5. Налаштування лінз дає можливість спостерігати розподіл інтенсивності електронів у збільшеному вигляді – це і є електронограма. За задньою фокальною площиною промені знову розходяться і утворюють збільшене зображення об'єкта. Отже, формування об'єкта можна розбити на два етапи: формування зображення в результаті взаємодії електронного пучка з об'єктом, що приводить до кар-

тини інтерференції пружно розсіяних електронних хвиль; формування взаємодії розсіяних електронів з магнітним полем об'єктивної лінзи. Звідси виходить, що всі сучасні електронні мікроскопи можуть працювати в двох основних режимах: в режимі зображення і в режимі дифракції. Керуючи лінзами, можна легко переходити з одного режиму в інший.

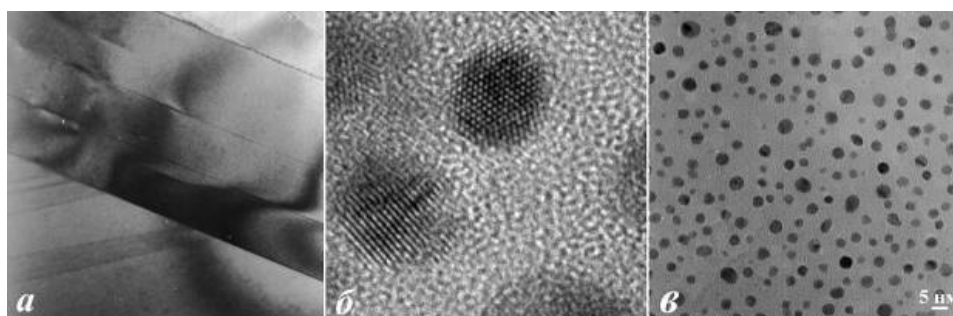


**Рис. 6.5** Хід променів в ПЕМ, а – в режимі зображення, б – в режимі дифракції;  
**1**–електронна гармата, **2**–конденсорні лінзи, **3**–об'єкт, **4**–об'єктна лінза,  
**5**–апертурна діафрагма, **6**–селекторна діафрагма, **7**–проміжна лінза,  
**8**–проекційна лінза

Отже, в одному і тому ж експерименті можна легко отримати як зображення, так і дифракційну картину від однієї і тієї ж області об'єкта.



**Рис. 6.6 Розташування діафрагми об'єктної лінзи щодо центрального і дифрагованих пучків (режим дифракції) при отриманні світлих полів (СП): а – через діафрагму проходить тільки центральний пучок, б – через діафрагму проходять центральний і дифрагований пучки**

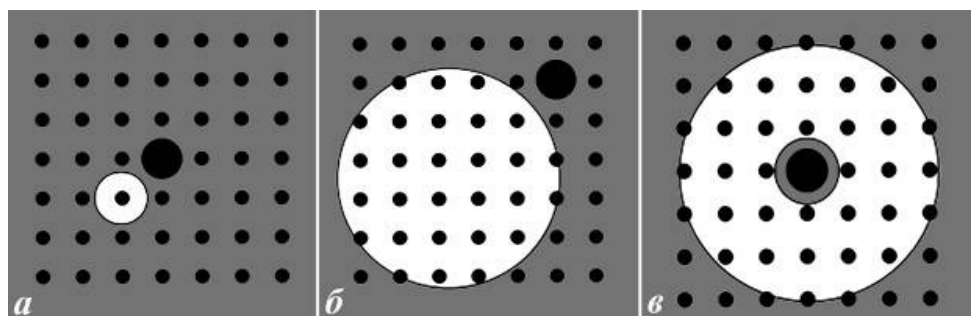


**Рис. 6.7 Світлопольні (СП) зображення; а – СП зображення звичайного розділення вісмутового ВТНП фази 2212; б – СП зображення високої роздільної здатності наночастинки золота в матриці аморфного  $\text{SiO}_2$ ; в – СП зображення наночастинок золота на вуглецевій плівці**

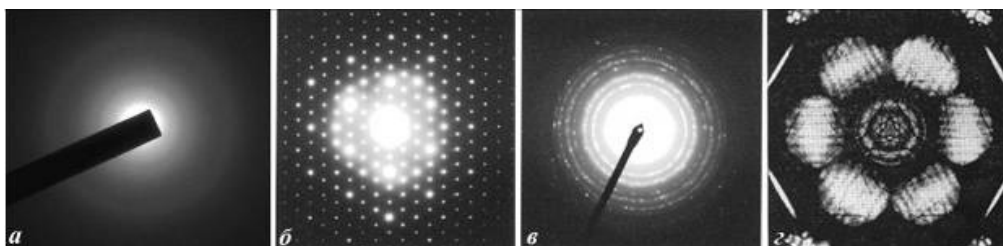
**В режимі зображення** можливе отримання світлопольних (СП) і темнопольних (ТП) зображень. За їх допомогою проводять морфологічний аналіз, визначають кількісні та якісні характеристики елементів структури. Їх зіставлення допомагає виявити особливості структури. Світлопольне зображення формується прямим пучком. Виділення прямого пучка в режимі дифракції проводиться пропусканням через діафрагму об'єктивної лінзи прямого пучка і відсіканням дифрагованих пучків. У цьому випадку на світлопольному зображенні переважає дифракційний контраст, а саме зображення є однопроменевим. Якщо встановити діафрагму, яка пропускає

разом з прямим променем і дифраговані, то на світлопольному зображенні видно фазовий контраст, і зображення буде багатопроменевим. Приклади світлопольного зображення з різними положеннями діафрагми об'єктної лінзи показані на рис. 6.6 і 6.7 [98].

Використання будь-якого дифрагованого пучка без центрального дає можливість отримати темнопольне зображення. На ньому видно, які області зразка вносять вклад в певний дифракційний пучок. Виділення дифрагованих пучків здійснюється діафрагмою об'єктивної лінзи в режимі дифракції. Порівняння зображень СП і ТП показує, що ці зображення взаємно івертивні.



**Рис. 6.8 Розташування діафрагми об'єктної лінзи щодо центрального і дифрагованих пучків (режим дифракції) для отримання темнопольних зображень.**  
**а – через діафрагму проходить тільки один дифрагований пучок; б – через діафрагму проходять кілька дифрагованих пучків;**  
**в – центральний пучок перекритий міні екраном**



**Рис. 6.9 Типові дифракційні картини (ДК): а – ДК від аморфного матеріалу;**  
**б – ДК від монокристала; в – ДК від полікристалічного зразка; г – ДК в збіжному пучку від монокристалічного матеріалу**

У режимі дифракції дифракційна картина, яка утворюється на задній фокальній площині об'єктивної лінзи, в збільшеному вигляді проектується на екран. Таким чином отримують електронограму, утворену дифракцій-

ними максимумами – рефлексами. Тим самим з’являється можливість отождоження структурних особливостей із кристалографічними характеристиками. З аналізу картини можна відповісти на питання, чи є зразок аморфним або кристалічним, полікристалічним, монокристалічним. Також можна отримати дані про параметри решітки, типі симетрії, структурі (рис.6.8 – 6.9).

У методі мікродифракції область дифракції вибирають за допомогою селекторної діафрагми. Мінімальний розмір області для цього методу становить 100 нм. Область для мікропроменевої дифракції визначається розміром плями електронного пучка на об’єкті, який у сучасних приладах становить 1 нм. Об’єкт дослідження можна розташувати після всіх лінз, і отримана дифракційна картина проектується безпосередньо на екран, вона схильна до сферичної аберації і є дифракційною картиною високого розділення.

Юстування приладу проводять згідно інструкції до конкретного приладу. Інструкція визначає послідовність кроків для юстування. Калібрування вимірювань проводять за спеціальними діапазонами збільшень за допомогою спеціальних тест-об’єктів.

### 6.1.5 Індексуювання електронограм

Введене поняття оберненого простору й оберненої ґратки дозволяє в кінематичному наближенні аналітично описати дифракцію електронів від тонких плівок. Будь-який вектор оберненої решітки можна уявити як лінійну комбінацію базисних векторів оберненої ґратки:

$$\mathbf{a}^* = \frac{[\mathbf{bc}]}{\Omega}; \mathbf{b}^* = \frac{[\mathbf{ca}]}{\Omega}; \mathbf{c}^* = \frac{[\mathbf{ab}]}{\Omega}, \quad (6.5)$$

де  $\Omega = (\mathbf{a}[\mathbf{bc}]) = (\mathbf{b}[\mathbf{ca}]) = (\mathbf{c}[\mathbf{ab}])$  – об’єм елементарної комірки прямого



простору. Довільний вектор оберненого простору задають в такий спосіб:

$$\mathbf{H}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*, \quad (6.6)$$

де  $h, k, l$  – цілі числа, індекси Міллера. Вектор  $\mathbf{H}_{hkl}$  завжди перпендикулярний вузловій сітці кристалографічної решітки з індексами  $(hkl)$ , довжина цього вектора  $|\mathbf{H}_{hkl}|$  обернено пропорційна міжплощинній відстані:

$$|\mathbf{H}_{hkl}| = |h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*| = \frac{1}{d_{hkl}}. \quad (6.7)$$

Отже,  $d_{hkl}$  обернено пропорційно модулю вектора оберненої ґратки:

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\mathbf{H}_{hkl}|}. \quad (6.8)$$

Як виходить із загальної теорії розсіювання [22, 26], для дифракції від кристала кути розсіювання, тобто кути, під якими поширюються максимуми інтенсивності розсіяних та інтерферованих хвиль, визначаються формулою Вульфа–Бреґа:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda, \quad (6.9)$$

де  $\theta$  – кут розсіювання, що впливає з умов дифракції Лауе, записаного у векторному вигляді:

$$(\mathbf{a}_i, \mathbf{n}_1 - \mathbf{n}_0) = h_i\lambda, \quad (6.10)$$

в якому  $\mathbf{n}_1 = \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|}$ ;  $\mathbf{n}_0 = \frac{\mathbf{k}_0}{|\mathbf{k}_0|}$ ;  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$  – хвильове число,  $\mathbf{n}_0, \mathbf{n}_1$  – одинич-

ний вектор у напрямку падаючої і розсіяної хвиль відповідно.

Графічно умови дифракції Лауе інтерпретує відома побудова сфери відображення Евальда. У просторі оберненої ґратки будують хвильові вектори падаючої і відбитої хвиль. Кінець хвильового вектора падаючої хвилі поміщають в початок координат оберненої ґратки, в цій точці вектор трансляції оберненої ґратки  $\mathbf{H}_{hkl} = \mathbf{H}_{000}$ . Якщо напрямок падаючої хвилі визна-

чений, така побудова задає точку Р, в якій розміщується початок векторів  $\mathbf{k}_0, \mathbf{k}$ . Тоді, якщо будь-яка точка оберненої ґратки (точка на кінці вектора  $\mathbf{k}/2\pi$ ) з координатами  $(hkl)$  потрапить на сферу Евальда, для неї автоматично виконується умова дифракції Бреґа–Вульфа в записі Лауе. Кожній такій точці можна зіставити дифрагований промінь, який утворює точковий рефлекс на дифракційній картині (рис. 6.10). Отже, умови виникнення дифракційних пучків залежать від орієнтації кристала щодо початкового пучка і радіусу сфери Евальда. В електроннографії довжина хвилі дуже мала і радіуса сфери Евальда великий. Ділянку сфери відображення в значній області оберненої ґратки мож-

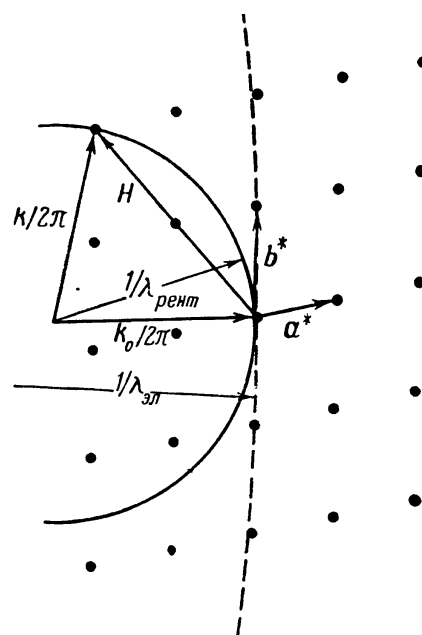


Рис. 6.10 Обернена решітка і сфера відображення Евальда

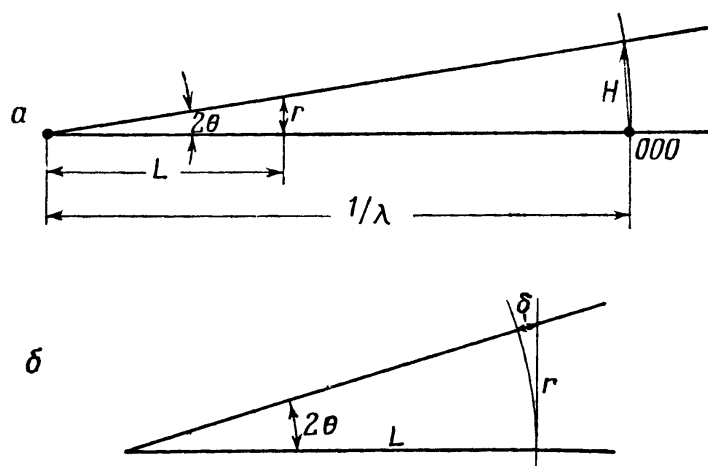


Рис. 6.11 До виводу рівнянь: а – 6.11; б – 6.13

на вважати практично плоскою. Якщо цю плоску ділянку поєднати з будь-якої площиною оберненої ґратки, то на електроннограмі виявляться всі належні цій площині вузли (див. перетин зі штриховий лінією на рис. 6.10). Таким чином, електроннограма є плоским перетином оберненої ґратки кристала в певному масштабі. Симетрія електроннограми визначається симетрією досліджуваного зразка. Зокрема, для монокристалу вона має вигляд точкової електроннограми. Межею спостережуваних значень величини  $\sin\theta/\lambda$  в електронно-

графії кристалів є значення:  $2\theta_{\max} \approx 0.1 \text{ рад} \approx 6^\circ$ . В цьому кутовому інтервалі з достатньою точністю ділянку сфери Евальда можна прийняти за площину. Із подібності трикутників на рис. 6.11 (а), де  $r$  – вимірювана відстань на фотопластини або на екрані монітора,  $L$  – ефективна відстань до пластини або CCD-камери, назва якої дифракційна довжина,  $H$  – відстань від нульового вузла (000) в оберненому просторі,  $1/\lambda$  – радіус сфери відображення, отримуємо:

$$\frac{H_{hkl}}{1/\lambda} = \frac{r}{L}; \quad r = H_{hkl} L \lambda; \quad H_{hkl} = \frac{r}{L \lambda}; \quad r d_{hkl} = L \lambda, \quad (6.11)$$

тому що  $H_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}}$ . Добуток  $L \lambda$  – стала приладу, дифракційна стала. Отже, дифракційна стала пов'язує довжину вектора оберненої ґратки (відстань на електронограмі від сліду первинного пучка до рефлексу з індексом (hkl)) з міжплощинною відстанню  $d_{hkl}$  сімейства площин. Остання формула – основна розрахункова формула електронографії. Її найчастіше використовують у вигляді:

$$(2r) d_{hkl} = 2L \lambda. \quad (6.12)$$

Добуток  $L \lambda$  – свого роду коефіцієнт збільшення для дифракції. Дифракційна довжина є лише ефективною, а не фізичної довжиною. Дифракційна постійна  $L \lambda$  має бути відкалібрована. Калібрування здійснюється за допомогою зразків з відомими параметрами кристалічної решітки, і виконується для кожного кроку збільшення.

Отримана основна формула виходить з рівняння Вульфа–Брега (6.9). Оскільки  $\lambda_{\text{ел}}$  мала величина, то можна вважати, що  $2 \sin \theta \approx 2\theta = \text{tg} 2\theta$ . Але з рис. 6.11 (б) видно, що  $\text{tg} 2\theta = \frac{r}{L}$ . Отже, формула (6.9) переходить у

$$d_{hkl} \frac{r}{L} = \lambda; \quad d_{hkl} = L \frac{\lambda}{r}.$$

Отже, вимірюючи відстань  $2r$  між симетричними рефlekсами (тобто діаметр дифракційного кільця), а не відстань від центра електронограми до рефlekсу, можна індексувати електронограми.

На рис. 6.11 (б) представлено експериментальна електронограма кристала  $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  з параметром  $L = 685 \text{ мм}$ , показано перетин сфери відображення, де можна безпосередньо оцінити правильність апроксимації її площиною. Кількісно оцінити відстань між сферою і площиною можна зі співвідношення:

$$\frac{L}{L+\delta} = \cos 2\theta; \quad \text{tg } 2\theta = \frac{r}{L}.$$

Якщо виразити косинус через тангенс, остаточно отримуємо:

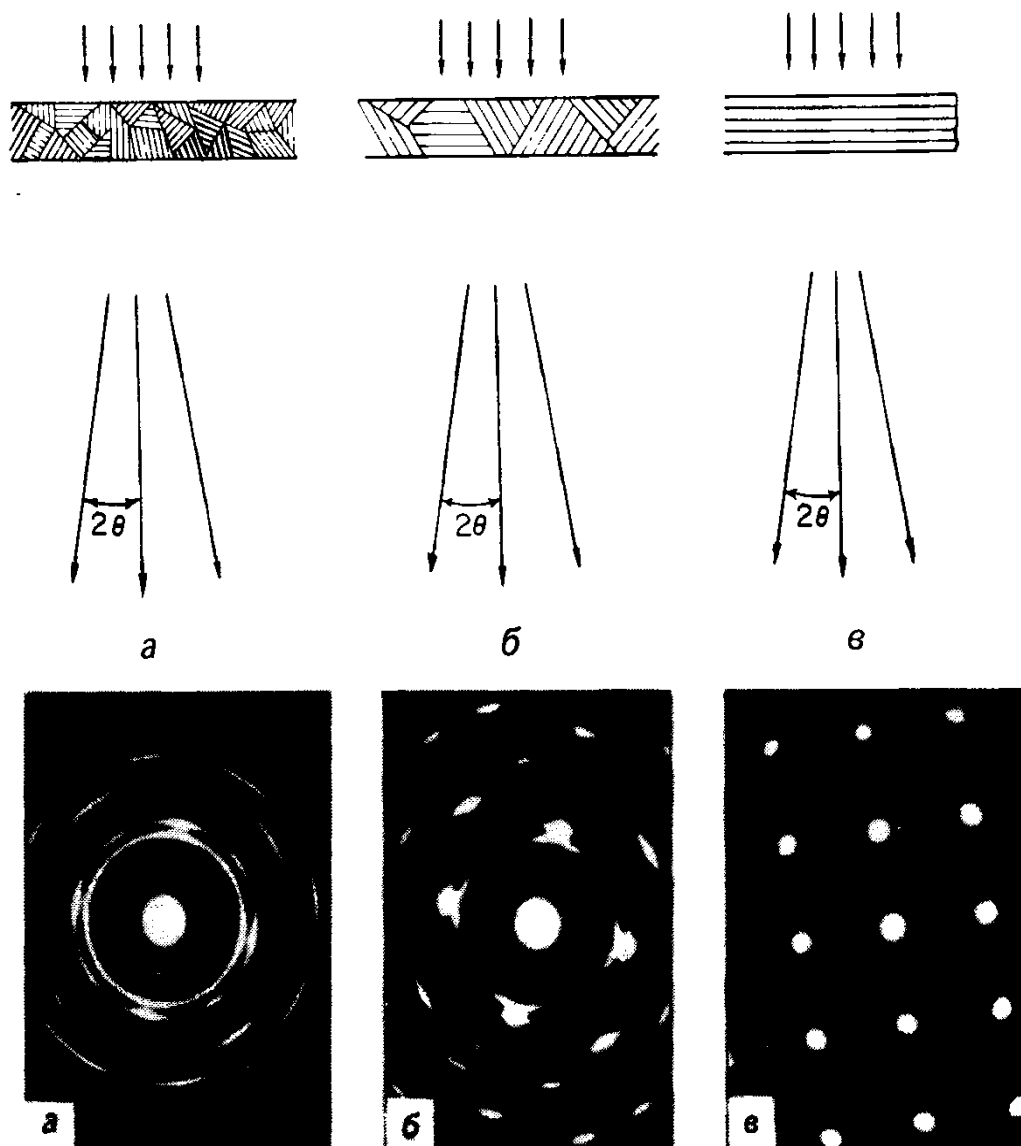
$$\delta = \frac{r^2}{2L}. \quad (6.13)$$

Електронограми «на проходження» отримують просвічуванням тонких плівок досліджуваного матеріалу. Для розмірів монокристальних блоків зразка в межах  $10^{-6} - 10^{-5} \text{ см}$  картина розсіювання описується кінематичною теорією. Розрізняють декілька типів електронограм:

1) точкові, з рефlekсами у вигляді плям від монокристалів або монокристальних зростків (мозаїк) з кутовим розкидом блоків порядку  $2 - 3^\circ$ ;

2) від текстур, з рефlekсами у вигляді кілець або дуг, що виходять від закономірно орієнтованих кристаликів, що мають одну ступінь свободи, у яких певна грань паралельна підкладці, але самі безладно розподілені по азимуту;

3) електронограми від полікристала з рефlekсами у вигляді кілець, виходять від хаотично розподілених кристаликів.



**Рис. 6.12** Схематичне представлення картин дифракції на проходження від дрібнозернистих випадково орієнтованих полікристалічних плівок Pd (а); текстурованого полікристала, отриманого при опроміненні іонами (б); монокристалічної плівки Pd, отриманої опроміненням іонами ксенону (в)

Утворення кожного типу електронограм детально описано в [26]. На рис. 6.12 [5] схематично показані електронні дифракційні зображення від полікристалічної плівки (а), текстурованої плівки (б), монокристалічної плівки (в).

Індексування електронограм – приписування індексів Міллера всім рефлексам для монокристала і всім дифракційним кільцям в разі полікристала. За способом розшифровки методи ділять на метод внутрішнього стан-

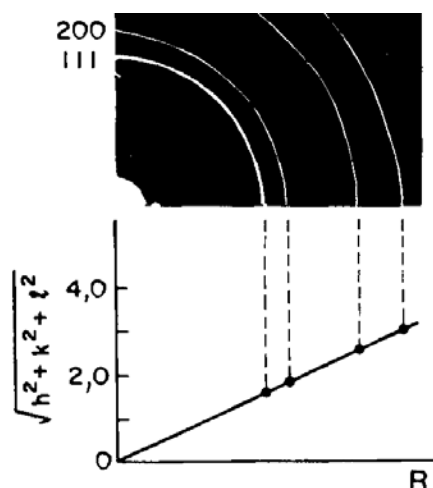
дарту і метод зовнішнього стандарту [98]. У першому випадку речовина з відомими параметрами кристалічної решітки (еталон) розташовують поряд з досліджуваним зразком і отримують електронограми як від одної, так і від іншої речовини, а потім, знаючи параметри еталона, розшифровують електронограми досліджуваного зразка. Точність зовнішнього стандарту нижче, ніж внутрішнього. Процедура індексування залежить від того, чи відомий склад зразка або зразок являє собою невідому речовину. У більшості випадків досліджень відомості про зразок відомі, тобто відомі елементний склад, термічна обробка та ін. Проведення фазового аналізу з внутрішнім еталоном є трудомістким, і його використовують рідко.

Для проведення фазового аналізу із зовнішнім еталоном для розшифровки електронограми використовують заздалегідь отриману величину постійної приладу  $L\lambda$ , отриману зі стандартних зразків з відомими параметрами ґратки. У цьому випадку бажано використовувати чітку кільцеву електронограму (більш зручну, ніж точкову), тому що така електронограма дозволяє проводити вимірювання радіуса отриманих кілець у всіх напрямках. Отриману електронограму невідомої речовини зіставляють з розшифрованою електронограмою еталону. Коли виконується розшифровка, слід брати до уваги, що для центрованих ґраток (об'ємно і гранецентрованих) ряд кілець і плям може не проявитися в зв'язку з наявністю згасання. Їх називають забороненими рефlekсами. Правила згасання в електронографії аналогічні правилам згасання рентгенівської дифрактометрії [24, 26, 28].

Для розшифровки електронограм використовують квадратичні форми, що зв'язують міжплощинну відстань з індексами Міллера відображувальних площин. У найпростішому випадку кубічних ґраток це співвідношення має вигляд:

$$d_{hkl} = a(h^2 + k^2 + l^2), \quad (6.14)$$

де  $a$  – параметр елементарної комірки для кубічної кристалічної речовини.



**Рис. 6.13** Електронне дифракційне зображення від плівки нікелю з індексацією кілець і визначенням їх радіусу

Розглянемо приклад. Дифракційне зображення, отримане проходженням електронів з енергією 200 кВ через полікристалічну плівку кубічного гранецентрованого кристала нікелю, складається з послідовного ряду кілець певного радіуса  $R$ , що відповідає рефлексам (рис. 6.13). На ньому показані індекси Міллера, відповідні відображувальним площинам, і залежність радіуса кілець  $R$  від величини  $\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$ . У ра-

зі відомої величини постійної приладу  $L\lambda$  за цими даними можна знайти постійну решітки.

У багатофазних зразках електронограми представляють собою накладені одну на одну електронограми окремих фаз, що ускладнює їх розшифровку. Методи розшифровки електронограм матеріалів викладені в [99, 100].

### 6.1.6 Підготовка проб

Процес підготовки проб для дослідження в ПЕМ досить трудомісткий, і від якості її проведення істотно залежить результат дослідження.

Є ряд методів підготовки, вибір яких залежить від мети дослідження і матеріалу. Приготування зразка є руйнуючою процедурою через необхідність його стоншування. Проби готують у вигляді фольги товщиною 100-200 мкм. Стоншення можна зробити хімічно травленням в кислотах, для фінішного стоншення використовують електрополірування, іонне травлення методом бомбардування іонами або нейтральними атомами. Іншим спо-

собом є осадження на сітки або на тонкі аморфні чи кристалічні плівки (вуглецеві, органічні), з розчину або суспензій. Біологічні об'єкти розміром  $\sim 100$  нм отримують тонким зрізом за допомогою ультрамікротома.

Крім описаних вище методів, можливе застосування таких:

- диспергування – подрібнення в інертної рідини з подальшим осадженням на плівку;
- метод реплік і екстракції – для дослідження топографії поверхні. На поверхню випаровують вуглецеву плівку, потім стравлюють матеріал так, щоб плівка спливла, а отриману плівку накладають на сітку;
- сколювання – для складних матеріалів.

Основні методи, особливості та рекомендації щодо підготовки проб викладені в [23, 24, 84, 101].

#### **6.1.7 Можливості та недоліки методу**

У просвічувальній електронній мікроскопії зображення формується в результаті дифракції електронного пучка з енергією 50-200 кеВ, що проходить через тонкий зразок. Цим обумовлені можливості цього методу [24, 100]. Загальне збільшення мікроскопа може досягати 100 000 разів. На відміну від растрової електронної мікроскопії, яка може пояснити наприклад, як сталося руйнування матеріалу в досліджуваному зразку, або як поверхня металу реагує на термопластичні впливи, ПЕМ може пояснити, чому це відбувається і як цим процесам сприяють структурно-фазовий стан матеріалу. Метод ПЕМ дозволяє вивчити внутрішню структуру досліджуваних матеріалів, зокрема [27]:

- визначити тип і параметри кристалічної решітки як матриці, так і окремих фаз багатофазної речовини;
- вивчати будову границь зерен;



- визначити кристалографічну орієнтацію окремих зерен і субзерен;
- визначити кути дезорієнтації між зернами і субзернами;
- вивчати щільність і розподіл дислокацій;
- вивчати процеси структурних і фазових перетворень в сплавах;
- вивчати текстуру конструкційних матеріалів за дією різних технологічних факторів: прокатки, кування, шліфування, зварювання та ін.

Подібного роду завдання є головними для дослідження металів, сплавів і виборі конструкційних матеріалів із заданими механічними властивостями, оскільки зміни властивостей таких матеріалів в глибинних або поверхневих шарах – це відгук на зміну їх внутрішньої будови на макро, мікро і нано рівнях.

Атомні функції розсіювання електронів в меншій мірі залежать від атомних номерів елементів, ніж аналогічні функції розсіювання рентгенівського випромінювання, що дозволяє методом ПЕМ визначати положення легких атомів в решітці в присутності важких.

Високу світлосилу і велику чутливість для визначення малих кількостей новоутворених фаз використовують для виявлення і дослідження вторинних фаз в сплавах. Цей метод успішно застосовують для вивчення дрібнодисперсних глинистих мінералів, які не можуть бути досліджені рентгеноструктурним методом [28].

Швидка реєстрація дифракційної картини дає можливість вивчати за допомогою електронографії фазові переходи та інші структурні зміни, впливаючи на зразок безпосередньо в приладі (нагрівання, охолодження, деформація, взаємодія з газами) [24].

До останніх досягнень ПЕМ можна віднести такі:

- пряме зображення кристалічної структури;
- виявлення локальних особливостей атомної будови: області локального далекого порядку в упорядкованих твердих розчинах; області неупоряд-

кованої (аморфної) будови в складних системах, наприклад, на межі зерен;

- прямий аналіз складних кристалічних структур і локальних особливостей в цих структурах (дефекти нашарування).

Поряд з перевагами, метод ПЕМ має певні недоліки, а саме:

- складна, громіздка і дорога підготовка проб;
- обмеження роздільної здатності. Однак, останні моделі з прискорювальною напругою 200 кВ (довжина хвилі становить приблизно 0.0025 нм) з коригуванням аберації мають розділення 0.08 нм, що дає можливість спостерігати тонку структуру зразка.

### **6.1.8 Високовольтний просвічувальний електронний мікроскоп**

До високовольтних відносять мікроскопи з прискорювальною напругою понад 300 кВ. Проводяться дослідження з прискорювальною напругою 1000 кВ (1 МеВ) [24].

Що дає підвищення прискорюваної напруги? Збільшення напруги відкриває можливості дослідження «товстих» зразків, в 2-4 рази товщі з 1 МеВ, ніж із 100 кВ, за рахунок збільшення проникаючої можливості первинного пучка електронів. Підвищується роздільна здатність через зменшення хроматичної аберації. Підвищується контраст, розширюються можливості дослідження завдяки новим дифракційним ефектам (каналювання, ефект критичної напруги – дослідження відображень вищих порядків). Дослідження більш товстих зразків дозволяє методом ПЕМ вивчати реальні матеріали, оскільки при товщині  $\sim 1$  мкм його мікроструктура зберігає структуру масивного матеріалу.

Високовольтна ПЕМ є ефективною для спостереження перетворень і структурних змін, коли вони виникають під час нагрівання, охолодження,

механічних деформаціях безпосередньо в камері мікроскопа (експерименти in-situ). У цьому випадку, на відміну від ПЕМ з напругою 100 кВ, хід фазових перетворень, процеси руху дислокацій та ін. можуть істотно відрізнятися в масивних і тонких зразках через вплив поверхні.

Однією з особливостей високовольтної ПЕМ є ефект критичної напруги. В результаті взаємодії електрона з матеріалом енергія, передана атому, може перевищувати порогову енергію зміщення, і атом може зміщуватися на такі відстані, що спонтанна рекомбінація такого межузельного атома і вакансії стає неможливою. Швидкість їх утворення пропорційна щільності потоку електронів ( $10^{18} - 10^{19}$  електр/см<sup>2</sup> · с), і утворення точкових дефектів може відбуватися з великою швидкістю. Накопичення таких вакансій через їх меншу рухливість в порівнянні з атомами втілення призводить до порушення рівномірного розподілу щільності потоку первинних електронів через притягання їх до іонів, тобто щільність потоку електронів поблизу атомних площин стає великою. Це підвищує ймовірність їх резерфордівського розсіювання, а атоми матеріалу зміщуються в міжвузловий простір. Цей ефект використовують для вивчення радіаційних дефектів, в них процеси утворення і еволюції радіаційних дефектів поєднані в часі з процесом спостереження.

### **6.1.9 Рентгенівська спектрометрія і просвічувальна мікроскопія**

Можливості ПЕМ значно зростають, якщо використовувати приставки для спектрального аналізу рентгенівського випромінювання – рентгенівського енергодисперсійного спектрометра (XEDS – X-Ray Energy Dispersive Spectrometry) [23]. Наявність такої приставки дозволяє реєструвати і аналізувати спектри характеристичного рентгенівського випромінювання

(ХРВ), збудженого електронами, що проходять через зразок. Комбінація ПЕМ і XEDS перетворює просвічувальний мікроскоп в аналітичний електронний мікроскоп. Перевага такої приставки в ПЕМ – її локальність. У цьому режимі пучок первинних електронів фокусується на зразку до необхідних розмірів з використанням системи відповідних лінз. Такі рентгенівські спектрометри мають детектор, приставку для спектрального аналізу, багатоканальний аналізатор імпульсів, а також програмний комплекс. Детекторами є твердотільні напівпровідникові Si-Li детектори.

Наявність рентгенівського мікроаналізатора дозволяє проводити як якісний аналіз матеріалів за спектрами ХРВ, так і в деяких випадках кількісний аналіз поверхні за методом зовнішнього стандарту, зіставляючи вимірювану інтенсивність ХРВ,  $I_j$ ,  $j$ -ого елементу досліджуваного матеріалу з інтенсивністю тієї ж лінії  $I_{(j)}$  матеріалу з відомою масовою часткою  $C_{(j)}$

$$C_j = C_{(j)} \cdot \frac{I_j}{I_{(j)}} \cdot K,$$

де  $K = ZAF$  – поправки на атомний номер, поглинання і флуоресценцію, відомі в мікроаналізі (див. підрозділ 5.2.4.1). З огляду на товщину досліджуваних зразків, поправку можна вводити тільки на атомний номер  $Z$ . Урахування поправки на поглинання є необхідним, якщо зразок не підходить під критерії «тонкого», або якщо ХРВ має низьку енергію. Наявність спектрометра ХРВ дозволяє проводити вивчення хімічного складу, поряд зі структурою, досить дрібних об'єктів.

У порівнянні з РЕМ, рентгенівська спектрометрія в ПЕМ має істотно краще розділення, що пов'язано з меншим розсіюванням електронів через тонкощі зразків і високі енергії електронів первинного пучка [100].

Однак, використання ХРВ для мікроаналізу має певні недоліки. Це низька ефективність реєстрації і мала ймовірність збудження легких елемен-

тів. Хоча піки ХРВ атомів легких елементів досить просто можуть бути зареєстровані, виконувати кількісний аналіз таких елементів важко. Це пов'язано з наявністю поверхневих забруднень і окисних поверхневих плівок, що впливає на результат кількісного аналізу. Для легких атомів характерна наявність оже-електронів, що знижує ймовірність виходу ХРВ.

Рішенням цих проблем є аналіз енергетичного спектра характеристичних втрат непружно розсіяних електронів. Метод називається спектроскопією характеристичних втрат енергії електронів – СХВБЕ (EELS – Electron Energy Loss Spectroscopy). Характеристичні втрати енергії електронних пучків під час проходження через плівку або відображення від поверхні можуть дати важливу інформацію щодо природи твердого тіла і енергій зв'язку. Цей вид спектроскопії електронів застосовують в діапазоні енергій від 1 до 100 кеВ. Режим низьких енергій використовують здебільше для дослідження поверхні, і основну увагу приділяють коливальним рівням енергії абсорбованих молекул, де спектр втрат містить дискретні піки, що відповідають коливальним станам [5].

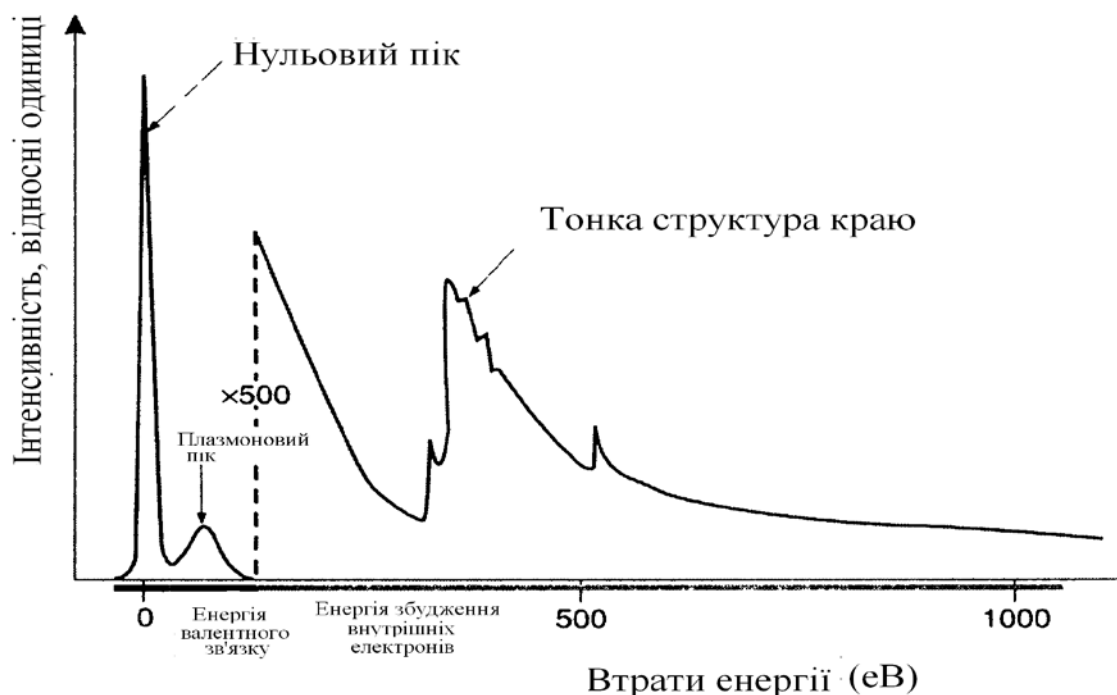
Детектори електронів мають високу ефективність реєстрації. Спектри енергетичних втрат електронів отримують, досліджуючи тонкі плівки, коли мікроаналіз неефективний через статистично малу кількість подій. В методі СХВБЕ аналізують спектр непружно розсіяних електронів. Енергетичні втрати пучка електронів, що проходить через зразок, обумовлені кількома процесами [84, 100, 101], що характеризуються різними діапазонами втрат. Типові види цих процесів такі:

- 1) збудження коливань решітки (фононні збудження), втрати становлять менше 1 еВ;
- 2) колективні збудження коливань валентних електронів (збудження плазмонів), втрати до 30 еВ;
- 3) збудження електронів внутрішніх оболонок основних атомів, втрати

понад 13 еВ; це основні енергетичні втрати, притаманні таким електронам;

4) збудження (емісія) вільних електронів, втрати менше 50 еВ;

5) емісія безперервного гальмівного рентгенівського випромінювання, спектральний фон.



**Рис. 6.14** Спектр енергетичних втрат, отриманий на частинці оксиду заліза

Типовий спектр втрат енергії електронів, отриманий на частинці оксиду заліза, показаний на рис. 6.14. У лівій частині гострий пік для 0 еВ – пік нульових втрат, відповідний енергії падаючого пучка електронів. Поблизу піку нульових втрат знаходиться пік плазмонних втрат. Далі з'являється пік втрат, обумовлений збудженням внутрішніх оболонок атомів елементів матриці зразка оксиду заліза – кисню і заліза. Видно, що втрати енергії відповідають п.п. 2- 4 переліку типових втрат, наведеного вище. Сигнал фоновонного збудження складно реєструвати звичайним спектрометром з розділенням 1 еВ. Процеси 4, 5 зі списку формують тільки фон.

На сьогодні можливості приладів дозволяють розділяти спектр енергетичних втрат з точністю до 1еВ, просторовим розділенням 0.5 нм і межею

виявлення менше 100 атомів. За допомогою СХВБЕЕ можна значно збільшити контраст зображень, виділивши з спектра або пік нульових втрат, або непружно розсіяні електрони. Це істотно для не дуже тонких зразків, коли присутні значні непружні втрати. Спектрометри описані в [100, 101].

Відносна інтенсивність першого плазмонового піку в порівнянні з нульовим максимумом дозволяє оцінити придатність плівки для отримання спектра. Інтенсивність першого плазмонового піку не повинна перевищувати 0.1 частини нульового максимуму, і тоді зразок придатний до роботи. Існує оптимальна товщина, з якою аналіз вважають статистично достовірним за кількістю актів розсіювання (від 1 до 20 на один електрон). Чутливість системи характеризують або мінімальною амплітудою сигналу, що дозволяє ідентифікувати даний елемент, або мінімально виявленої масовою часткою елемента. Метод має високу чутливість – для реєстрації досить кілька тисяч атомів. Можливо визначити відносну масову частку елементів, якщо усунути інтенсивність нульового піку. Збільшення розділення детекторів до 1 еВ дозволяє проводити аналіз тонкої структури краю енергетичних втрат і визначати тип хімічного зв'язку і координаційну симетрію. Аналіз тонкої структури смуг спектра енергетичних втрат дає інформацію про локальну щільність атомів і може бути використана для побудови функції радіального розподілу елементів, яка описує ймовірність знаходження атомів в певній координаційній сфері в залежності від відстані до центрального атома (відносно початку системи відліку). Експериментальні прийоми і подробиці застосування методу наведені в [23, 84, 100, 101].

#### **6.1.10 Растрова просвічувальна мікроскопія**

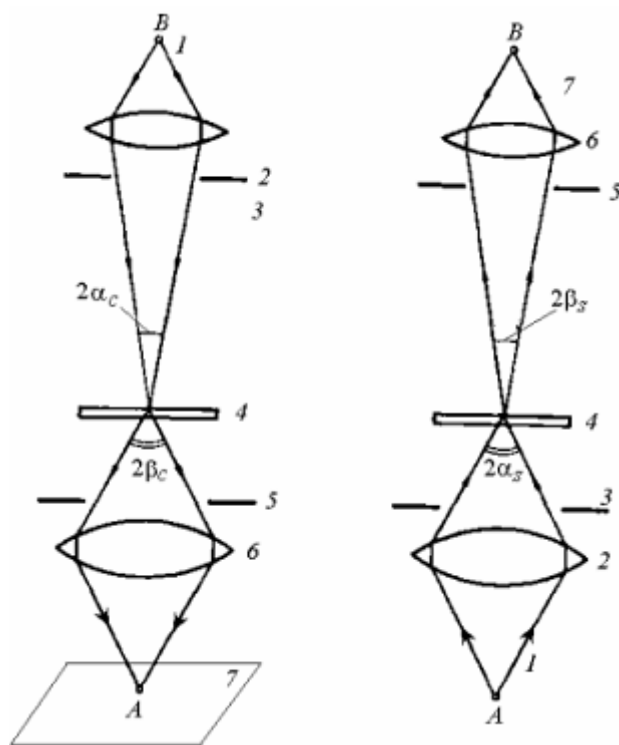
У растровому або сканувальному ПЕМ освітлювальна система мікроскопа формується електронним зондом з малим поперечним розміром

( $\sim 10^\circ$ ). Зонд за заданою програмою оббігає досліджуване поле об'єкта.

Для отримання дифракційної картини зонд зупиняється в заданій точці зразка. Отже, в звичайному ПЕМ формується статичне двовимірне зображення, розподіл інтенсивності реєструється одночасно у всіх точках.

Зображення в РПЕМ в певний момент часу формується лише від однієї точки. Реєструється інтенсивність або в прямому напрямку (світле поле), або в напрямку дифрагованого пучка (темне поле). Замість детектора електронів вводиться фотопластина. Природа контрасту в такому приладі залишається такою ж, як і в звичайному приладі. Така можливість виникла, коли вдалося створити ефективні джерела електронів на основі ТЕМ або АЕМ. Звичайне розділення в таких приладах не перевищує 30 ангстрем.

На рис. 6.15 показані схеми елементів обох типів мікроскопів. Електрони в ПЕМ, що пройшли через зразок, розсіюються в межах великого кута ( $10^{-2}$  рад.), і об'єктної лінзою формується зображення. Система двох або більше лінз забезпечує зображення. Найбільш важливою в отриманні розділення і контрасту є об'єктна лінза. У РПЕМ, на відміну від ПЕМ, основні компоненти оптичної системи розташовані в зворотному порядку. Об'єк-



**Рис. 6.15** Схеми формування зображення в ПЕМ (праворуч) і в РПЕМ (ліворуч); 1– джерело електронів, 2 – конденсорні лінза, 3 – обмежувальна конденсорна діафрагма, 4 – зразок, 5 – апертурная діафрагма, 6 – об'єктна лінза, 7 – екран (детектор електронів)



тна лінза використовується для формування зображення точкового джерела електронів в площині зразка, а зображення формує тільки частина з електронів, що проходять через зразок, і які реєструються точковим детектором. Для отримання двовимірного зображення в моніторі поблизу об'єктної лінзи встановлюють відхилювальні котушки, за допомогою яких здійснюється сканування первинного пучка електронів за зразком.

Растровий просвічувальний мікроскоп має певні переваги в порівнянні зі звичайним просвічувальним мікроскопом [24]:

1. Більш високе розділення при дослідженні товстих зразків. В системі РПЕМ немає лінз після об'єкта, тому немає втрат в розділенні, і РПЕМ з 100 кВ можна порівняти за можливостями з високовольтним РЕМ.

2. Зменшення області дифракції одночасно супроводжується зростанням кута збіжності пучку електронів. Це приводить до погіршення геометрії дифракційної картини. Тому при переході до спостереження дифракційної картини спеціально збільшують перетин зонду, тобто, зменшують збіжність пучка. Зменшення області дифракції до розміру порядку декількох десятків ангстрем – це реальність.

3. Зменшення об'єму речовини, що взаємодіє з пучком електронів з великою інтенсивністю, що важливо для проведення мікроаналізу за спектрами ХРВ і спектрами характеристичних втрат електронів.

4. Більшість сучасних РПЕМ забезпечені спектрометрами енергетичних втрат електронів. Вони можуть бути використані для фільтрації всіх електронів, крім тих, які не втратили енергії, або втратили певну її величину, що теж покращує контраст.

Головна перевага растрового просвічувального мікроскопа полягає в можливості здійснення елементного мікроаналізу в малих об'ємах досліджуваної речовини. За звичай діаметр зонду не перевищує  $200 \text{ \AA}$ .

## 6.2 Дифракція повільних електронів

### 6.2.1 Повільні електрони і завдання методу

Два основні методи, які використовують для визначення структури поверхні з застосуванням електронних пучків – це дифракція повільних електронів (ДПЕ, LEED - Low Energy Electron Diffraction) і дифракція відбитих швидких електронів (ДВШЕ, HEED – High Energy Electron Diffraction). Повільними називають електрони з енергіями в інтервалі 10-500 В, довжина хвилі де Бройля яких  $0.5 - 3 \text{ \AA}$ . Їх енергія порівнянна за абсолютною величиною з енергією зовнішніх оболонок атомів, а довжина хвилі де Бройля порівнянна з міжатомними відстанями в молекулах і кристалічних та аморфних твердих тілах. Середня довжина пробігу таких низько енергетичних електронів становить кілька атомних шарів, і більшість актів інших розсіювань проходить в самих верхніх атомних шарах зразка. Отже, ДПЕ дає інформацію в основному про двовимірну структуру поверхні зразка [31].

Дифракція повільних електронів – найстаріший із сучасних методів дослідження поверхні. Початок цьому методу поклали класичні дослідження К. Девідсона і Л. Джермера, проведені в 1927 р., які і послужили першим доказом хвильової природи електрона. Широке застосування ДПЕ, як методу дослідження поверхні, почалося в 60-ті роки 20 ст. у зв'язку з розвитком сучасної техніки надвисокого вакууму [1, 4].

Оскільки повільні електрони значно слабкіше проникають всередину кристала, дифракційні ефекти значною мірою формуються за рахунок декількох приповерхневих шарів твердого тіла. У першому наближенні можна вважати, що дифракція повільних електронів відбувається не на тривимірній, а на двовимірній поверхневій ґратці. Для розуміння і

інтерпретації картин розсіювання поверхневими структурами розглянемо кристалографію поверхні.

### 6.2.2 Кристалографія поверхні

Поверхню можна уявити як розрив тривимірної періодичності кристала в одному з напрямків. Також як і для тривимірного кристала, впорядковану двомірну періодичну структуру можна уявити 2-мірною кристалічною сіткою, в кожную точку якої можна потрапити з вихідної початкової зміщенням на вектор трансляції:

$$\mathbf{R}_{mn} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b}, \quad (6.15)$$

де  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  – елементарні вектори трансляції, які називають основними векторами поверхневої решітки,  $m$ ,  $n$  – цілі числа. Двовимірна періодичність кристалічної поверхні дозволяє класифікувати можливі структури поверхні, що розрізняються за симетрією і розташуванню вузлів.

Елементами симетрії двовимірних решіток є:

- осі обертання 1, 2, 3, 4, 6 порядків, осі п'ятого порядку і осі більш високих порядків, ніж шостий, несумісні з двовимірною трансляційною симетрією;
- дзеркальні відбиття в площині, перпендикулярній поверхні;
- відображення ковзання, яке включає відображення відносно прямої з подальшою трансляцією вздовж цієї прямої на половину трансляційного періоду в цьому напрямку [4, 29].

Всі інші перетворення симетрії можуть вивести двовимірну ґратку з її площини. Для двовимірних кристалічних решіток можливі п'ять типів ґраток Браве. Вся нескінченна плоска решітка може бути отримана трансляцією елементарної комірки уздовж векторів  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  ціле число разів. Тому ро-

зглянемо двовимірні елементарні комірки. Розрізняють такі ґратки Браве:

1) квадратна, для якої основні вектори трансляції рівні за модулями ( $a = b$ ), а кут між ними  $\varphi = 90^\circ$ . Квадратна ґратка має вісь симетрії 4-го порядку.

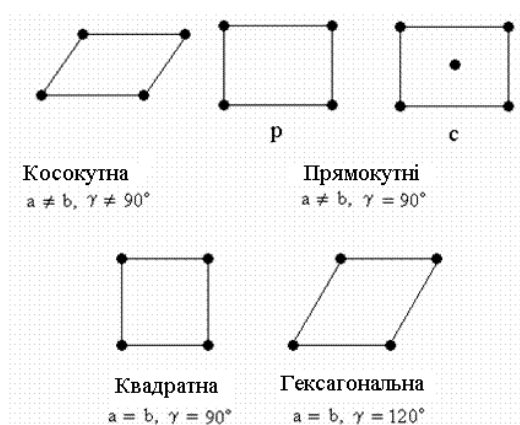
2) прямокутна,  $a \neq b$ ,  $\varphi = 90^\circ$ ;

3) прямокутна центрована,  $\varphi = 90^\circ$ ;

4) гексагональна  $a = b$ ,  $\varphi = 120^\circ$ , має вісь шостого порядку;

5) косокутна,  $a \neq b$ ,  $\varphi$  – будь-який кут.

Ці 5 ґраток вичерпують всі можливі двовимірні періодичні поверхневі



**Рис. 6.16 Двовимірні ґратки Браве; р і с означають примітивні і центровані ґрати**

п'яти ґраток Браве з десятьма різними точковими групами призводить до 17 можливих двовимірних просторових груп. Таким чином реалізується 17 типів різних за симетрією поверхневих структур [4, 29]. Зображення елементарних комірок показано на рис. 6.16. Точкові і просторові двовимірні групи показані на рис. 6.17.

Якщо видалити половину нескінченного тривимірного кристала, то в ідеальному випадку виходить ідеальна поверхня, розташування атомів в якій в першому і наступному поверхневих шарах точно таке ж, яким було в об'ємній структурі. Але це швидше виняток, ніж правило. Розриви хіміч-

них зв'язків в результаті утворення поверхні призводять до зміни положень атомів в першому поверхневому шарі і в наступних шарах.

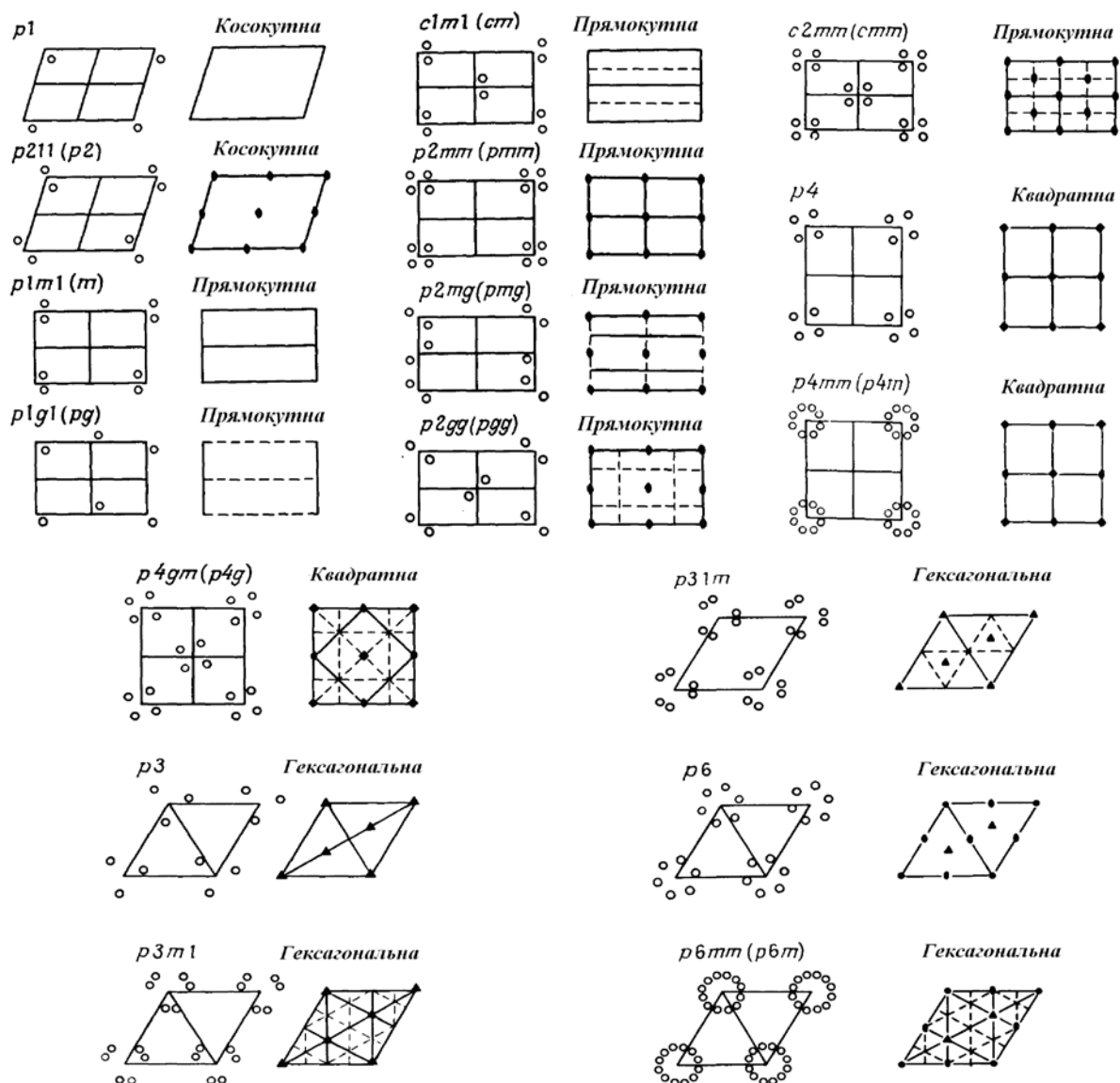


Рис. 6.17 Точкові і просторові двовимірні групи

Ці зміни зменшуються від шару до шару вглиб кристала, і на деякій відстані від поверхні розташування атомів залишається точно таким же, як і в об'ємі. В першу чергу це характерно для напівпровідникових сполук завдяки строго спрямованим хімічним зв'язкам між атомами [29]. Тому на поверхневі атоми, які не мають сусідів з одного боку діють сили, які відрізняються від сил в об'ємі. Під дією цих сил може відбуватися зсув поверхневих атомів з вихідних положень в вузлах об'ємної решітки. Якщо при

цьому еквівалентні атоми в різних елементарних комірках зміщуються однаковим чином, то трансляційна симетрія в площині поверхні залишається початковою, хоча структура кожної комірки може змінитися. Такий процес називають **релаксацією поверхні**. Якщо в результаті перебудови поверхневих атомів змінюється трансляційна симетрія, то говорять про **реконструкцію поверхні**. До такого результату може привести і нанесення на переконструйовану поверхню одного шару чужорідної речовини, що має свою власну двовимірну впорядковану структуру [1, 31, 32].

Поверхню реального кристала зручно представляти у вигляді підкладки, яка має відповідну тривимірну-періодичну структуру об'єму, і кромки, яка містить декілька атомних шарів поблизу поверхні розриву. Після всіх переробок кромка зберігає двовимірну періодичність, паралельну поверхні. Як правило, структура адсорбату або кромки когерентна зі структурою підкладки. Отже, приповерхневу область представляють у вигляді двох паралельних площин, верхня з яких («плівка») містить зміщені атоми, а нижня («основа») – атоми у вузлах об'ємної решітки, тобто є ідеальною поверхнею.

Структуру верхніх шарів зручно описувати, зв'язавши ґрати Браве адсорбата або кромки з ґратами Браве підкладки. Знайдемо зв'язок між векторами трансляції **a**, **b** поверхневої густини атомів, що утворюють паралелограм площею  $A$ , і векторами трансляції **a**<sub>1</sub>, **b**<sub>1</sub> на площині, що лежить нижче і утворює паралелограм площею  $B$ . Такий зв'язок необхідний, коли є завдання описати реконструйовану поверхню в термінах (величинах) об'ємної поверхні, або коли моношар, адсорбований на поверхні, має елементарну комірку, відмінну від елементарної комірки підкладки. У найбільш загальному вигляді співвідношення між векторами трансляції поверхневої і об'ємної решіток задається матрицею перетворення вигляду:

$$\mathbf{R} = \mathbf{M}\mathbf{R}_1, \quad (6.16)$$

або

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{b}_1 \end{pmatrix}. \quad (6.17)$$

Площі елементарних комірок двох розглянутих площин даються виразом:

$$A = |[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]|; B = |[\mathbf{a}_1 \times \mathbf{b}_1]|. \text{ Тоді. } A = B \cdot \det \mathbf{M}.$$

Крім матричних співвідношень широко використовують позначення Вуда. Згідно з цією системою позначень, якщо співвідношення модулів векторів плоскої і об'ємної решітки становить  $\mathbf{a} = m\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{b} = n\mathbf{b}_1$  (в загальному випадку  $m$  і  $n$  можуть бути ірраціональними числами), а поверхнева решітка повернена на кут  $\varphi$  щодо об'ємної, то позначення площини поверхні з індексами Міллера  $(hkl)$  матеріалу  $C$  має вид:

$$C(hkl)(m \times n) - R\varphi^\circ, \quad (6.18)$$

де  $R$  – кут повороту в градусах. Для адсорбата  $A$  на поверхні матеріалу  $C$  структуру позначають як

$$\begin{aligned} C(hkl)(m \times n) - R\varphi^\circ - A \\ C(hkl)(m \times n)R\varphi^\circ - A. \end{aligned} \quad (6.19)$$

Останнє позначення можна використовувати тоді, коли кути повороту обох пар базисних векторів елементарних комірок однакові, тобто, коли комірки поверхні і підкладки мають одну і ту ж ґратку Браве, або одна з решіток прямокутна, друга – квадратна. У загальному випадку комірок зі змішаною симетрією це позначення не застосовується. У цьому випадку необхідно використовувати матричні позначення [4, 31, 32]. В (6.19) матеріал  $A$  адсорбованої плівки вказують тільки, якщо він відрізняється від матеріалу  $C$ . Для матричної класифікації (6.16-6.17) визначник матриці дорівнює відношенню площ двох розглянутих осередків. Тут можливі три

випадки [31, 32], які витікають з особливостей формування таких структур:

а)  $\det M$  – ціле число, і всі елементи матриці цілочисельні. Такі структури називають простими або когерентними, обидві решітки мають однакову періодичність, комірка плівки є і коміркою збігу. Прості структури спостерігаються тоді, коли сили взаємодії поверхневих атомів один з одним набагато менше, ніж з атомами підкладки;

б)  $\det M$  – раціональне число, відношення двох цілих нескоротних чисел, всі елементи матриці раціональні. Це випадок ноніусних або порівнянних структур, які утворюються в умовах приблизної рівності зазначених вище сил. Плівка і підкладка в таких структурах мають загальну періодичність, але комірка, утворена вузлами, що збігаються, більше за розмірами комірки плівки;



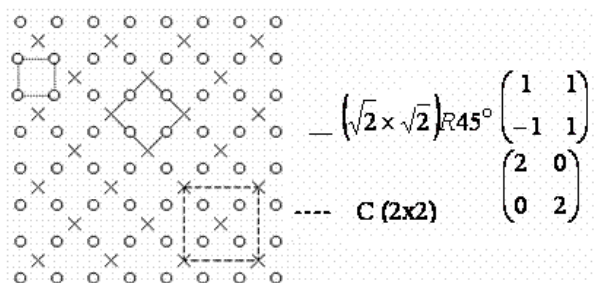
**Рис. 6.18 Структура поверхневої центрованої прямокутної решітки Ni(110)c(2x2)-O, утвореної атомами кисню на поверхні Ni (110).**

$a_s, b_s$  – основні вектори поверхневої решітки Ni,  
 $a'_s = 2a_s, b'_s = 2b_s$  – основні вектори поверхневої решітки атомів кисню

в)  $\det M$  – ірраціональне число, структура є непорівнянною (некогерентною), плівка і підкладка не мають загальної періодичності. Це означає, що орієнтуючий вплив підкладки дуже слабкий і поверхневі атоми утворюють свою власну структуру, яка визначається тільки силами взаємодії між ними, а взаємодія атомів поверхні з підкладкою слабка.



Приклад позначень Вуда показаний на рис. 6.18: адсорбція кисню на поверхні Ni (110) приводить до утворення поверхневої решітки Ni(110)c(2×2)–O, де c позначає центровану решітку.



**Рис. 6.19** Приклади позначення за Вудом: коло – атоми підкладенки, хрестики – адсорбата або кромки. Пунктир і суцільні лінії – ґратки Браве підкладенки і адсорбата відповідно

Позначення c (2x2), незважаючи на те, що не існує центрованої квадратної ґратки Браве, що розрізняється за симетрією від примітивної квадратної ґратки, широко використовують в літературі (рис. 6.18 [30]). Ще один приклад позначення структури за Вудом і матричного показаний на рис. 6.19.

### 6.2.3 Дифракція від двовимірних структур

У двовимірній системі атомів періодичність вздовж нормалі втрачена. В цьому напрямку не може бути конструктивної інтерференції розсіяних хвиль. Розглянемо умови дифракції при розсіянні електронів на двовимірній решітці. Як відомо, умова інтерференційного посилення хвиль внаслідок дифракції на такий решітці полягає в тому, щоб різниця ходу між хвилями, розсіяними на двох будь-яких вузлах становила ціле число довжин хвиль:

$$\begin{aligned} a(\cos \varphi - \cos \varphi_0) &= h_1 \lambda \\ b(\cos \psi - \cos \psi_0) &= h_2 \lambda, \end{aligned} \quad (6.20)$$

де  $a, b$  – модулі векторів трансляції елементарної комірки,  $\varphi, \psi$  – кути дифрагованих хвиль з осями в напрямку  $a, b$  відповідно,  $\varphi_0, \psi_0$  – кути первинного пучка з цими ж осями,  $h_1, h_2$  – цілі числа,  $\lambda$  – довжина хвилі де

Бройля падаючих електронів. Наведене співвідношення – умова Лауе для дифракції. Її векторний запис має вигляд:

$$(\mathbf{a}_i, (\mathbf{n} - \mathbf{n}_0)) = h_i \lambda; i = 1, 2, \quad (6.21)$$

де  $\mathbf{a}_i$  – вектори трансляції,  $\mathbf{n}, \mathbf{n}_0$  – одиничні вектори в напрямку дифрагованого і первинного променів відповідно.

У повній аналогії з тривимірною дифракцією, для опису двовірної дифракції вводять обернені ґратки для наочного геометричного уявлення, в яких напрямках будуть поширюватися розсіяні і дифраговані на поверхні електрони [32]:

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi[\mathbf{b} \times \mathbf{n}]}{\mathbf{a}[\mathbf{b} \times \mathbf{n}]}; \mathbf{b}^* = \frac{2\pi[\mathbf{n} \times \mathbf{a}]}{\mathbf{a}[\mathbf{b} \times \mathbf{n}]}, \quad (6.22)$$

де формально вектор  $\mathbf{c}$  трансляції в напрямку, не компланарному до векторів  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$ , тобто, базисний вектор в тривимірному випадку, замінений вектором  $\mathbf{n}$  – одиничним вектором в напрямку, перпендикулярному поверхні. Змішаний добуток  $\mathbf{a}[\mathbf{b} \times \mathbf{n}] = \mathbf{b}[\mathbf{n} \times \mathbf{a}] = \mathbf{n}[\mathbf{a} \times \mathbf{b}]$  чисельно дорівнює площі паралелограма зі сторонами  $a, b$  і кутом  $\varphi$  між ними. Абсолютне значення векторів  $\mathbf{a}^*$  і  $\mathbf{b}^*$  можна записати у вигляді:

$$a^* = \frac{2\pi}{a \sin \varphi}; b^* = \frac{2\pi}{b \sin \varphi}.$$

Тут  $\mathbf{a}^* \perp \mathbf{b}, \mathbf{b}^* \perp \mathbf{a}$ .

Будь-який вектор оберненої решітки, за аналогією з прямою решіткою, можна записати:

$$\mathbf{g}_{hk} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^*, \quad (6.23)$$

де  $\mathbf{a}^*$  і  $\mathbf{b}^*$  – примітивні трансляції оберненої ґратки. Вектор  $\mathbf{g}_{hk}$ , за аналогією з тривимірним випадком, має такі властивості [31]:

– перпендикулярний  $hk$ -им рядам атомів;

– довжина його кратна зворотному відстанню між цими рядами.

Кожному вузлу оберненої решітки відповідає певна система атомних рядів прямої решітки, до того ж симетрія прямої і оберненої решітки збігаються. Двовимірну кристалічну решітку можна задати як сукупність нескінченного числа вузлових атомних рядів (також як тривимірний кристал – сукупність вузлових атомних кристалографічних площин). Розташування рядів можна задати відрізками, що відсікаються ними на координатних осях за допомогою двовимірних цілочисельних індексів Міллера  $h, k$ . Індеси Міллера у двовимірному випадку показані на рис. 6.20. Для кожного з типів плоскої ґратки Браве відповідні обернені ґратки наведені на рис. 6.21 [31].

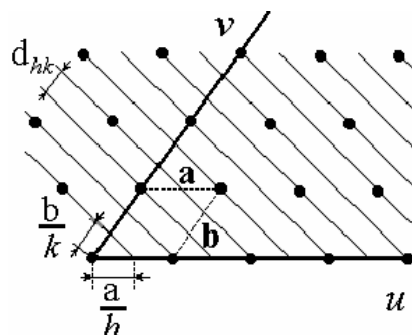


Рис. 6.20 Індеси Міллера у двовимірному випадку

Обернена решітка для двовимірного кристала являє собою набір паралельних стрижнів, тому що періодичність в напрямку, перпендикулярному поверхні, порушується, тобто міжплощинна відстань у цьому напрямку  $d \rightarrow \infty$ . Відстань між точками оберненої ґратки, тобто набір точок вироджується в пряму. Стрижні розташовуються в оберненому просторі періодично з векторами трансляції  $\mathbf{a}^*$  та  $\mathbf{b}^*$  (рис. 6.22). У двовірному випадку, також як і в тривимірному, виконується умова:

$$\mathbf{a}_i \mathbf{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij}.$$

Умова дифракції Лауе еквівалентна умові дифракції Вульфа–Брегга:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (6.24)$$

де  $n$  – ціле число,  $\theta$  – кут між падаючим променем і атомною площиною, від якого, як від дзеркала, відбивається потік первинних електронів. Якщо ввести хвильовий вектор падаючої і відбитої хвилі для електронів,  $\mathbf{k}_0$  і  $\mathbf{k}$

відповідно, де  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$  – хвильове число  $\mathbf{k}_0 = |\mathbf{k}| \mathbf{n}_0$ ,  $\mathbf{k} = |\mathbf{k}| \mathbf{n}$ , то ця

умова приводить до закону збереження енергії, в якому  $k_0^2 = k^2$ .

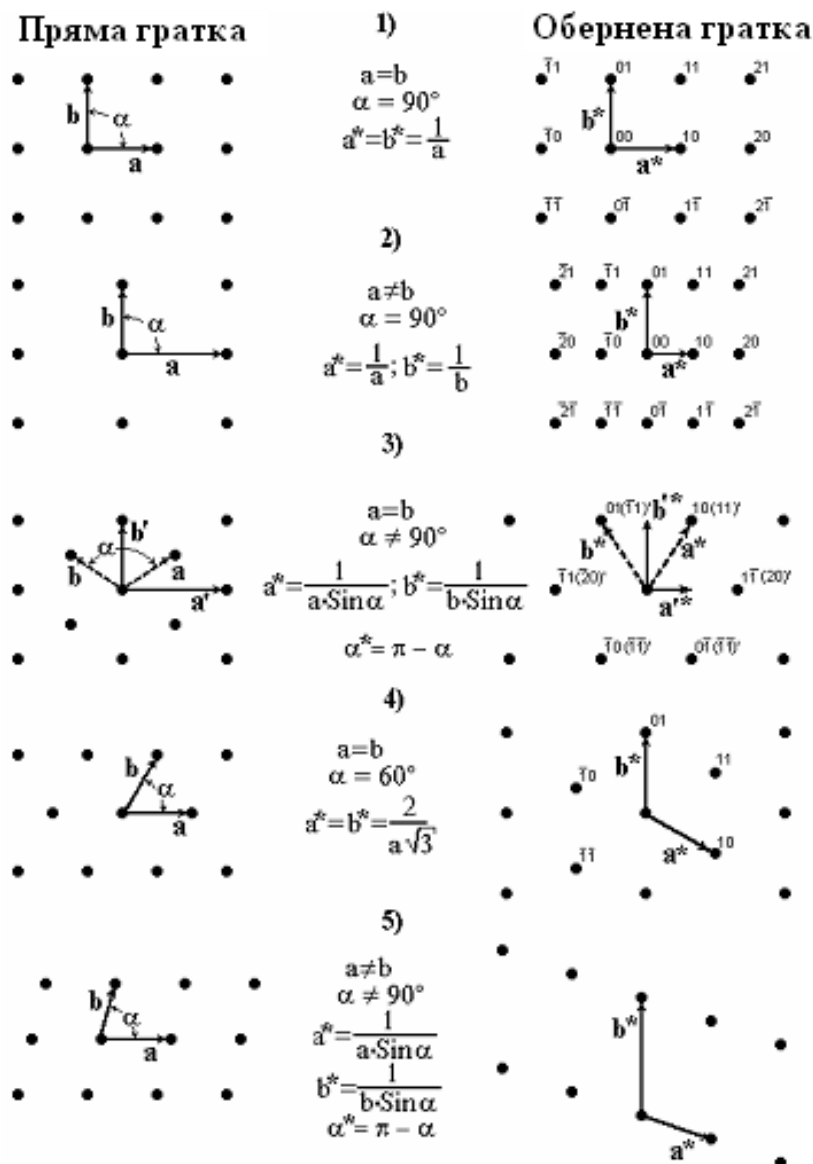


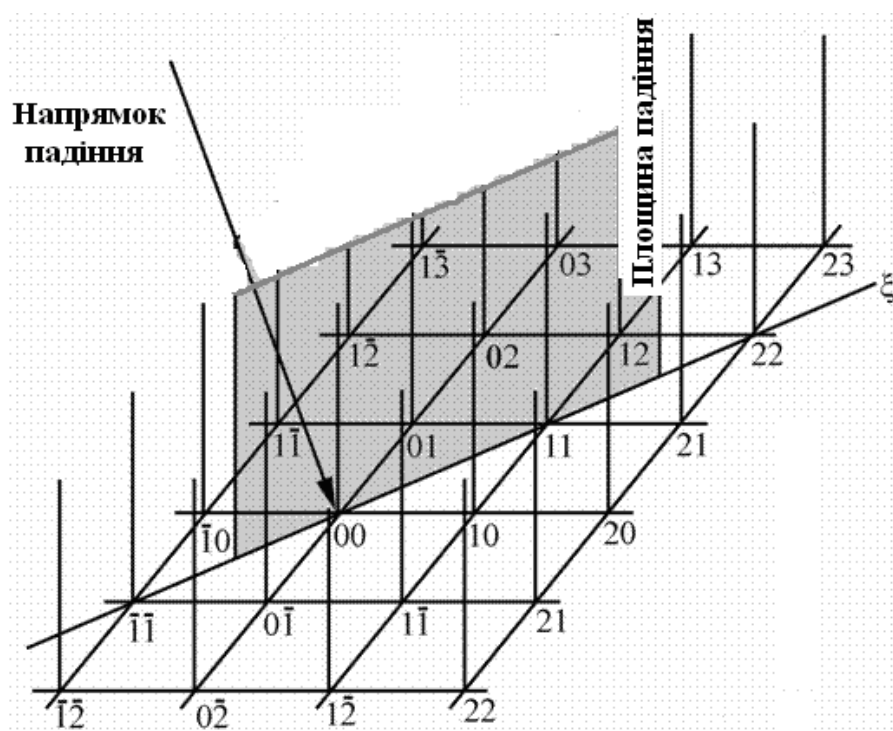
Рис. 6.21 П'ять типів двовимірних елементарних ґраток і відповідні їм обернені ґратки

Із закону збереження імпульсу отримуємо:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \mathbf{g}_{hk}. \quad (6.25)$$

Графічна будова дифракції Лауе зроблено Евальдом – це побудова сфери відображення Евальда. Для випадку двовимірної дифракції для такої побу-

дови необхідно в площині, паралельній поверхні, вибрати початок координат (точку 00) і побудувати обернені ґрати в вигляді стрижнів, перпендикулярних поверхні кристала. Потім з початку координат в напрямку падаючого променя провести пряму і на ній відкласти відрізок довжиною  $\frac{2\pi}{\lambda}$ . З центром в цій точці будують сферу Евальда радіусом  $\frac{2\pi}{\lambda}$ . Тоді точки перетину цієї сфери зі сторонами оберненої ґратки визначить напрямки дифрагованих рефлексів (рис. 6.23). Дифрагований промінь позначають індексом Міллера ( $hk$ ) того стержня, який його породжує. Проте побудова залишається 3-вимірною. Слідство двовимірної дифракції полягає в тому, що з кожною точкою ( $hk$ ) оберненої ґратки (ребром) пов'язані два дифрагованих пучка. Але половина з них (штрихові лінії на рис. 6.23) поширюються вглиб кристала і не розсіюються, тому не спостерігаються.



**Рис. 6.22** Стрижні двовимірної оберненої решітки, напрямок падіння і площина падіння первинного електронного променя. Вектор  $k$  напрямку падаючого променя лежить в площині, перпендикулярній поверхні кристала

На рис. 6.23 показані сім виниклих пружно розсіяних променів для  $\mathbf{k}_0$  під кутом  $\varphi$  до нормалі поверхні, чотири з них розсіюються назад, три входять у кристал [30].

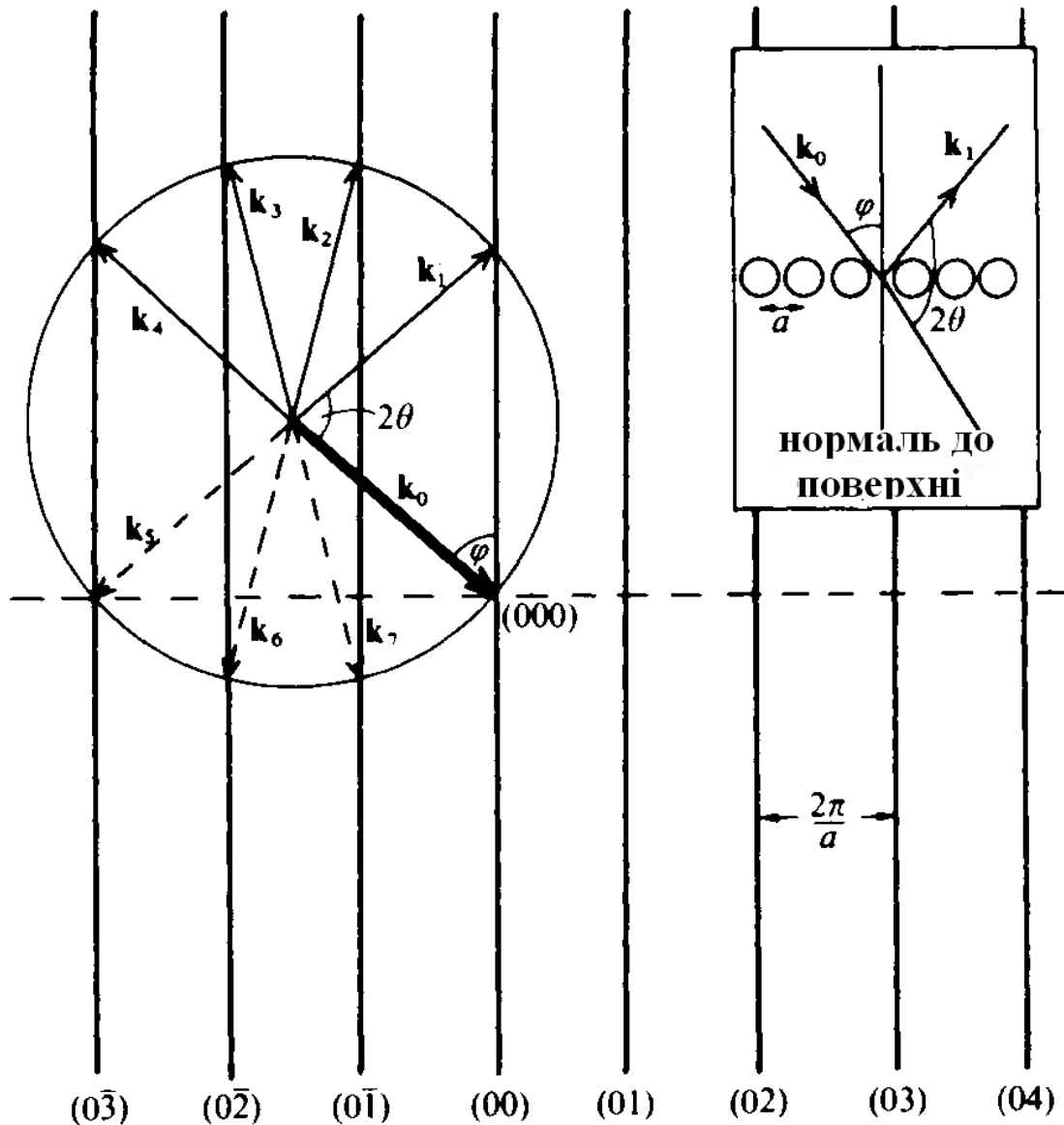


Рис. 6.23 Побудова сфери відображення Евальда в двовимірному випадку. На вставці – схема розсіювання в реальному просторі

Через втрату періодичності поверхневої ґратки уздовж нормалі до поверхні закони збереження імпульсу і енергії на двовимірній решітці мають вигляд:

$$k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2 = k_{0\parallel}^2 + k_{0\perp}^2, \quad (6.26)$$

де  $k_{\parallel}$ ,  $k_{\perp}$  – паралельна і перпендикулярна складові хвильового вектора первинної та дифрагованої хвиль. Нормальна складова в цьому процесі не зберігається. Для кута падіння  $\varphi$  маємо:

$$k_{0\parallel} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \varphi; \quad k_{\parallel} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin(\pi - \varphi - 2\theta) = \frac{2\pi}{\lambda} \sin(2\theta + \varphi),$$

де  $2\theta$  – кут розсіювання. З врахуванням того, що

$$g_{hk} = \sqrt{h^2 + k^2}, \quad (6.27)$$

із закону збереження імпульсу (6.26) для паралельної складової отримуємо:

$$\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{k}_{0\parallel} + \mathbf{g}_{hk},$$

$$\frac{2\pi}{\lambda} \sin(2\theta + \varphi) = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \varphi + \frac{2\pi}{a} \sqrt{h^2 + k^2}.$$

Звідси можна отримати (для найпростішого випадку квадратної решітки):

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2}}{\sin 2\theta}. \quad (6.28)$$

Знаючи довжину хвилі де Бройля потоку падаючих електронів (їх енергію), і вимірявши брегговський кут дифракції, можна знайти міжатомну відстань.

#### 6.2.4 Експериментальна техніка

Для спостереження ДПЕ застосовують сітковий сферичний аналізатор з затримуючим полем, який використовується для аналізу вторинних електронів в електронній спектроскопії, рис. 6.24 [1, 30, 34]. Використовують нормальне падіння електронів на поверхню зразка з енергіями електронів  $E_0 \sim 10 - 500$  еВ і струмом падаючого променя 1 - 2 мкА з діаметром 0.1-1 мм, збіжністю пучка  $\sim 0.01$  рад. Для малих енергій різниця в енергії пружно відбитих і істинно вторинних мала, і в експериментальній устано-

вці відбувається відділення пружно відбитих електронів від непружно розсіяних. Реєстрація розсіяних пружно електронів відбувається за допомогою сферичного колектора, покритого люмінофором. Дифраговані під різними кутами електрони проходять, перш ніж потрапити в реєстратор, через систему затримуючих сіток  $G1 - G3$  (рис. 6.24). На флуоресцентному екрані формується дифракційне зображення у вигляді світних рефлексів. Потенціал першої від зразка сітки такий же, як у зразка.

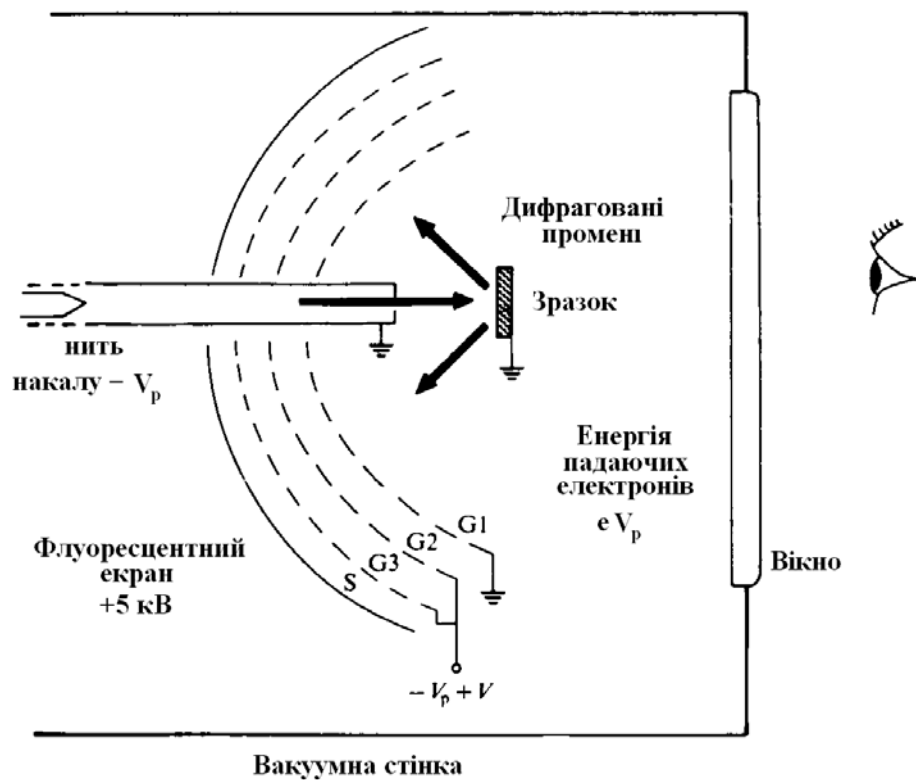


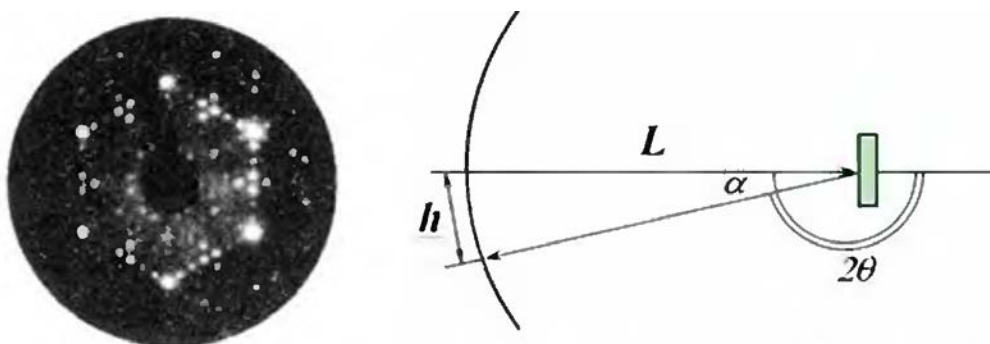
Рис. 6.24 Схема установки для ДПЕ

У цьому випадку електрони рухаються від зразка до колектора прямолінійно, без впливу на них електричного поля. Наступні сітки  $G2-G3$  служать для уповільнення всіх електронів, крім пружно відбитих. Для цього на ці сітки подають потенціал, менший потенціалу катода електронної гармати, в результаті сітки пропускають тільки пружно розсіяні електрони. Потім вже електрони, що пройшли, прискорюються в просторі між сітками і колектором, на який подають потенціал  $+3 - +5$  кВ, і на колекторі отри-



мують світлове зображення дифракційної картини. Для спостереження картини ДПЕ використовують два типи систем:

- систему прямого спостереження. Картину спостерігають через вікно вакуумної камери, розташоване за зразком. Зразок частково закриває картину і повинен мати мінімальний розмір;
- систему зі зворотною точкою спостереження. Картину спостерігають через вікно за прозорим флуоресцентним екраном. Форма і розмір зразка не мають значення, а мінімальний розмір повинна мати гармата.



**Рис. 6.25** Схематичне зображення геометрії в методі ДПЕ і дифракційна картина від поверхні Si (111) 7x7

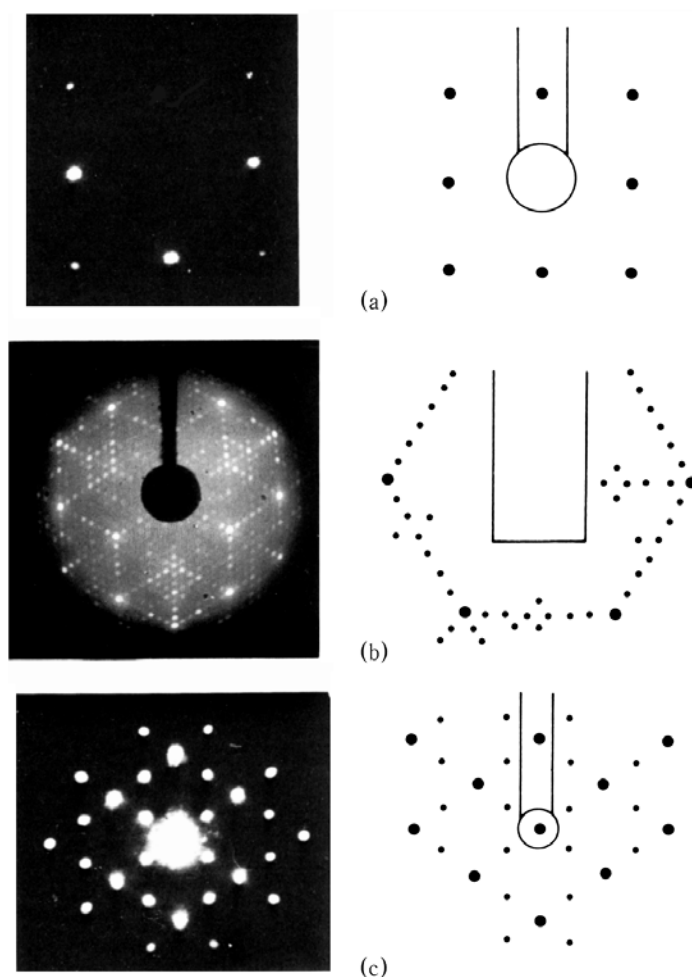
Для геометрії рис. 6.24 картина, що спостерігається на флуоресцентному екрані являє собою набір точкових рефлексів (рис. 6.25). Тут  $L$  – відстань від зразка до екрану,  $\alpha$  – кут відображення,  $2\theta$  – кут розсіювання електронного пучка,  $h = X_{hk}$  – відстань від центральної плями на екрані («тінь» від електронної гармати) до одного з рефлексів, утворених дифрагованими електронами. Для даної геометрії дифракції можна визначити значення кута дифракції  $\theta$ . При  $X_{hk} \ll L$  кут розсіювання  $2\theta$  отримуємо зі співвідношення:

$$\sin 2\theta = X_{hk}/L.$$

Використовуючи співвідношення для параметра комірки (6.28), можна його визначити як:

$$a = g_{hk} \lambda L / X_{hk} = \lambda L / d_{hk} X_{hk}. \quad (6.29)$$

Приклади картин ДПЕ показані на рис. 6.26 для різних типів поверхонь, поруч дані схематичні зображення відповідних картин [1]. Приклади ДПЕ-зображень суперрешіток на підкладках з квадратними і гексагональними ґратками наведені в [34].



**Рис. 6.26 Картини ДПЕ: (а) – чиста поверхня Cu (100), плями від неспотвореної площини (100); (б) – чиста поверхня Si (111), яскраві плями відповідають чисто об'ємній площині, додаткові плями відповідають поверхневій комірі, паралельній комірі підкладки і має довжину в 7 разів більшу, картина називається Si (111) 7x7 або Si (111) 7; (с) – ДПЕ-картина W (110) – (2x1) -O від кисню, адсорбованого на W (111)**

Отже, дифракційна картина – це вид оберненої ґратки зверху, збільшеної в  $L\lambda$  разів. Добуток  $L\lambda$  називають постійною приладу. Знаючи цей параметр, можна по дифракційній картині обчислити вектор оберненої ґратки, і знайти параметри елементарної комірки двовимірної ґратки.

#### 6.2.4.1 Вплив багаторазового розсіювання і дефектів поверхні

На практиці дифракційна картина ускладнюється багаторазовим розсіюванням і різними дефектами поверхні. Переріз пружного розсіювання електрона на атомі великий, і ймовірність розсіятися електрону кілька разів і вийти з поверхні з помітною кінетичною енергією не мала. Вище викладена теорія розсіювання електронів, заснована на кінематичній теорії розсіювання, в якій багаторазове розсіювання вважається дуже незначним. Для урахування багаторазового розсіювання в певному напрямку необхідно використовувати динамічну теорію розсіювання. Багаторазове розсіювання в експерименті проявляється в основному в появі додаткових піків в напрямках, не збіжних з напрямом, що задовольняє рівнянню Брега–Вульфа [1].

На характер дифракційної картини можуть суттєво впливати різні дефекти

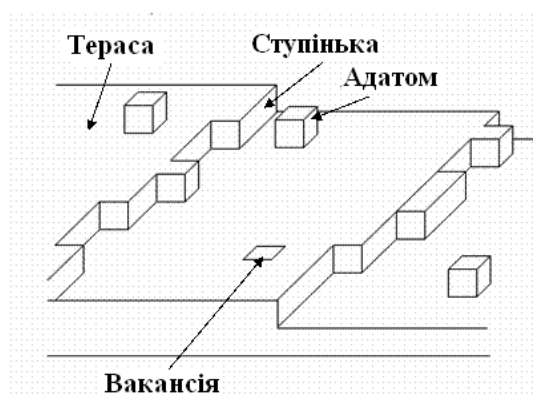


Рис. 6.27 Деякі структурні дефекти на поверхні

кти поверхні, що призводять до порушення трансляційної симетрії. Вони характеризуються своїми розмірами. Найважливіші з них показані на рис. 6.27. До них відносять **тераси**, що представляють собою частину площини. Дві тераси утворюють **сходи́нки** – найбільш важлива частина **лінійних**

**дефектів**. Переважають сходи́нки одноатомної висоти. Також до лінійних дефектів відносять **дислокації**. До найбільш важливих **точкових дефектів** відносять **адатоми і вакансії**. Ці дефекти можуть бути різного характеру. До точкових дефектів також відносять стійке зміщення частини атомів з положення рівноваги. Як приклад – радіаційне пошкодження.

Наявність будь-яких дефектів на поверхні призводить до того чи іншого характеру спотворення дифракційної картини. Ступінь відмінності в зага-

льному випадку від картини дифракції для ідеальної поверхні може служити мірою недосконалості цієї поверхні. Так, наприклад, періодичність появи атомних ступенів на поверхні призводить до розщеплення рефлексів, причому відстань між розщепленими плямами дорівнює відношенню періодів атомних ґраток поверхні і структури дефектів [30]. Наявність в періодичній структурі розкиду за відстанями призводить до розмиття (розширенню) дифракційних плям, яке тим більше, чим більше розкид. Вплив різних точкових дефектів може призводити до посилення або ослаблення інтерференції при певних кутах розсіювання та енергії. У випадковому розподілі вакансій може з'явитися фон, що не залежить від вектора розсіювання. Наявність доменів з різною кристалічною структурою, розміри яких більше ширини когерентності, може дати свою дифракційну картину, інтенсивності якої пропорційні загальній частці поверхні таких ділянок. Наявність адсорбатов на поверхні плівкових систем приводить до розщеплення на дво- або три-рефлексу змінної інтенсивності при зміні енергії електронів. Вплив дефектів на картину дифракції повільних електронів детально обговорюється в [4, 31, 32]. Також до дефектів відносять теплові коливання атомів щодо положення рівноваги, період яких перевищує час взаємодії електронів з ґратками, що приводить до зростання дифузного фону і зменшення інтенсивності рефлексів.

Отже, від регулярної, упорядкованої поверхні картина ДПЕ спостерігається з яскравими чіткими рефlekсами і низьким рівнем фону. Наявність структурних дефектів призводить до зменшення їх інтенсивності, розмитості, розщеплення і підвищення рівня фону. Відсутність будь-яких рефлексів на картині ДПЕ вказує на те, що поверхня розупорядкована (аморфна або дрібнодисперсна полікристалічна) [34].

Важливим параметром є когерентність первинного пучка. Розмір зони когерентності  $\Delta X$  первинного пучка залежить від розкиду за енергіями

$\Delta E$ , кута розходження  $2\beta$  і енергії (довжини хвилі) [30]:

$$\Delta X = \frac{\lambda}{2\beta \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2}}. \quad (6.30)$$

Для типових значень  $\Delta E = 0.5$  В,  $2\beta = 0.01$  рад.,  $E = 100$  еВ величина  $\Delta X$  становить  $\sim 10$  нм. При  $\Delta X < a$ , де  $a$  – характерний розмір домена, дифракційна картина «розмазується» з утворенням дифракційних кілець. Для різної і однакової кристалічної орієнтації доменів не буде відмінностей для дифракції від плівки. Для  $\Delta X > a$  когерентність променів від по різному орієнтованих доменів з різною кристалічною орієнтацією призведе до їх інтерференції і ускладнить картину дифракції [4, 30].

### 6.2.5 Можливості структурного аналізу

Дифракційна картина – положення дифракційних пучків – дає інформацію про періодичність розсіювальної системи. З дифракційної картини можна також отримати відомості про просторові групи, рідше про точкові групи симетрії поверхневої структури. Є принципова можливість визначити місце розташування атома кожного сорту всередині комірки, і куди цей атом потрапляє в наступному атомному шарі. Деталі структури в простих випадках можуть бути визначені на основі аналізу інтенсивностей. Проблема з'ясування структури елементарної комірки схожа з тією, що і при з'ясуванні структури елементарної комірки кристала, що виникає в об'ємному методі дифракції рентгенівських променів. Водночас в дифракції рентгенівських променів можна не враховувати (в кінематичному наближенні) багаторазове розсіювання. Це дозволяє використовувати функцію Паттерсона самозгортки електронної щільності для прямого визначення структури, в якій виміряні інтенсивності дифрагованих пучків пропор-

ційні квадрату структурного фактора розсіювання  $|F_{hkl}|^2$ . Фаза  $F_{hkl}$  повністю визначається структурою, і природа інтерференції при розсіюванні рентгенівських променів залежить лише від різниці фаз, викликані різницею в довжинах шляхів, на яких відбувається розсіювання [33].

Можна припустити, що такий спосіб можна застосувати до ДПЕ. Скористаємося формалізмом одноразового розсіювання. Нехай падаючі електрони утворюють плоску хвилю з хвильовим вектором  $\mathbf{k}_0$ , розсіяна хвиля далеко від поверхні характеризується хвильовим вектором  $\mathbf{k}$ , вектор розсіювання  $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ . Тоді амплітуда розсіяної хвилі є когерентною сумою розсіяною на кожному атомі з атомним чинником  $f_j$  з урахуванням різниці фаз через різні довжини шляху для електронів:

$$S_{\Delta\mathbf{k}} = \sum_n \sum_m \exp(i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \sum_j f_j \exp(i\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j), \quad (6.31)$$

де підсумовування проводиться за всіма атомами поверхні з радіус-вектором  $\mathbf{R} + \mathbf{r}_j$ , причому  $\mathbf{r}_j$  задає положення всередині поверхневої елементарної комірки,  $\mathbf{R} = n\mathbf{a} + m\mathbf{b}$  – вектор прямої поверхневої сітки. Отже, підсумовування за  $m, n$  означає підсумовування за поверхневими комірками, а підсумовування за  $j$  – за  $j$ -ими центрами, що розсіюють, усередині елементарної комірки.

Однак при розсіюванні електрона в наближенні парціальних хвиль атомна функція розсіювання ізольованим атомом  $f_j(\theta)$  (атомний фактор розсіювання) є комплексною величиною через фазові зрушення на атомах різних типів і ефекти багаторазового розсіювання. Останній полягає в тому, що на кожен атом падає електронна хвиля, яка містить певні внески від багаторазового розсіювання на сусідніх атомах, і ці ефекти враховують в атомній функції розсіювання  $f_j(\theta)$ :

$$f_j(\theta) = (2ik)^{-1} \sum_{i=0}^{\infty} (2l+1) [\exp(2i\delta_l) - 1] P_l(\cos\theta),$$

де  $l$  – орбітальне квантове число,  $P_l$  – поліноми Лежандра,  $\delta_l$  – зрушення фази розсіювання, які описують розсіювання певним типом атомів і залежать від  $k$ . Величини  $f_j(\theta)$  різні для всіх симетрично не еквівалентних положень, навіть якщо там розташовані однакові атоми в одному і тому ж шарі. Це можна описати, ввівши структурний фактор:

$$F_{\Delta k} = \sum_j f_j \exp(i\Delta k \cdot \mathbf{R}).$$

Тоді амплітуда розсіювання є сумою добутків двовимірного структурного фактора  $F_{\Delta k}$ , що містить функції розсіювання  $f_j(\theta)$ , з ґратчастими сумами по поверхневим коміркам:

$$S_{\Delta k} = \sum_n \sum_m \exp(i\Delta k \cdot \mathbf{R}) F_{\Delta k}. \quad (6.32)$$

Амплітуда досягає максимуму при  $\Delta k = \mathbf{g}_{hk}$  – векторі оберненої ґратки, що є виконанням умови Лауе (6.20). При цьому **фаза**  $F_{\Delta k}$  визначається як структурними компонентами, так і зрушеннями фаз розсіювання  $\Delta_j$ , тому що насправді всі атоми елементарної комірки мають різні зрушення фаз розсіювання з двох причин. Елементарна комірка в адсорбційних системах містить атоми різного типу. Другим фактором є згадане багатократне розсіювання, що призводить до різниці фаз навіть ідентичних атомів в комірках. Тому «лобове» застосування Фур'є-перетворення даних ДПЕ для побудови функції Паттерсона й аналізу структури адсорбата може привести до помилок в уявленні станів атомів адсорбата. Отже, методи прямого Фур'є-перетворення з цих причин неможливо застосувати до структурного аналізу за даними ДПЕ [4].

Тому за відсутності прямих способів обробки даних за інтенсивністю піків в разі ДПЕ структуру можна встановити, порівнюючи експеримента-

льні дані з результатами теоретичних розрахунків або чисельного моделювання емпірично підібраних структур. Обрані структури вважають істинними, якщо застосовувати досить добре узгоджувані дані теорії і експерименту. Крім того, кінематична теорія не здатна дати опис отриманих експериментальних даних. Такими можливостями володіють моделі багаторазового розсіювання [1, 4]. На практиці для визначення положення атомів в елементарній комірці необхідно виконати аналіз інтенсивності рефлексів як функції енергії пучка електронів, які називають I-V – криві. Це найбільш зручна форма представлення даних за інтенсивністю в експериментах ДПЕ. У сучасних приладах ДПЕ криві I-V записують за допомогою ТВ-камери з подальшою комп'ютерною обробкою даних. Такий аналіз представляє собою ітераційну процедуру методом проб і помилок за певним алгоритмом [34].

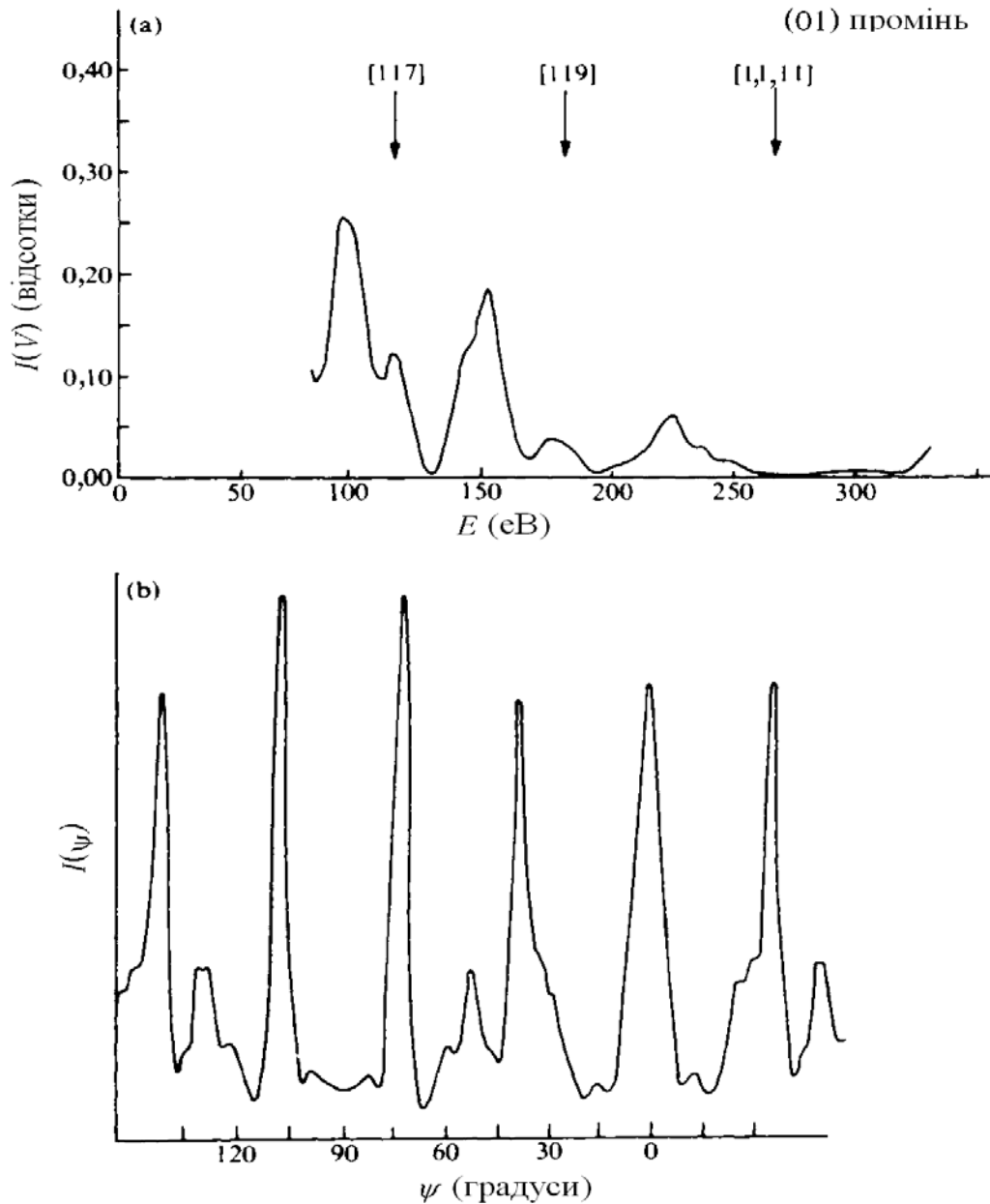
Існування багаторазового розсіювання можна продемонструвати експериментально двома різними способами. У першому отримують графіки кривих I-V, у другому для постійної енергії первинного пучка повертають кристал навколо нормалі до поверхні, в цей час вимірюють інтенсивність променя (00) і отримують діаграму обертання (рис. 6.28, (a) і (b) відповідно) [1].

### **6.2.6 Приклади дослідження матеріалів**

Розглянемо застосування структурного аналізу з використанням ДПЕ для вивчення релаксації поблизу поверхні металу, коли відбувається зміщення приповерхневих атомних площин щодо їх положення в об'ємному кристалі. На рис. 6.29 показані експериментальні криві  $I(V)$  від поверхні (100) монокристала міді, і розрахункові, побудовані відповідно до динамічної теорії ДПЕ [35]. Видно, що для всіх чотирьох променів має



місце достатнє узгодження. Розрахунками встановлено, що поверхнева структура має осцилюючу релаксацію міжплощинної відстані, тобто, відстань між верхніми шарами ( $\Delta d_{12}/d_{12} = -1.45\%$ ) менше міжплощинної відстані в об'ємі, а відстань ( $\Delta d_{23}/d_{23} = +2.15\%$ ) між глибше розталованими площинами більша, ніж в об'ємі.



**Рис. 6.28 (а) – графік I-V для поверхні MgO (100) з нормальним падінням пучка. Крім брегівських піків є додаткові піки, відповідні багатократному розсіюванню. (b) – діаграма обертання для W (110)**

Отже, експеримент з ДПЕ дозволив встановити, що явище стиснення верхнього шару є систематичним.

Для атомів, абсорбованих на поверхні підкладки, структура утвореної поверхневої решітки відображається у вигляді додаткових рефлексів в дифракційній картині. Наприклад, коли відбувається абсорбція індія на поверхні Si (111) з кімнатною температурою, атоми індія утворюють поверхневу структуру

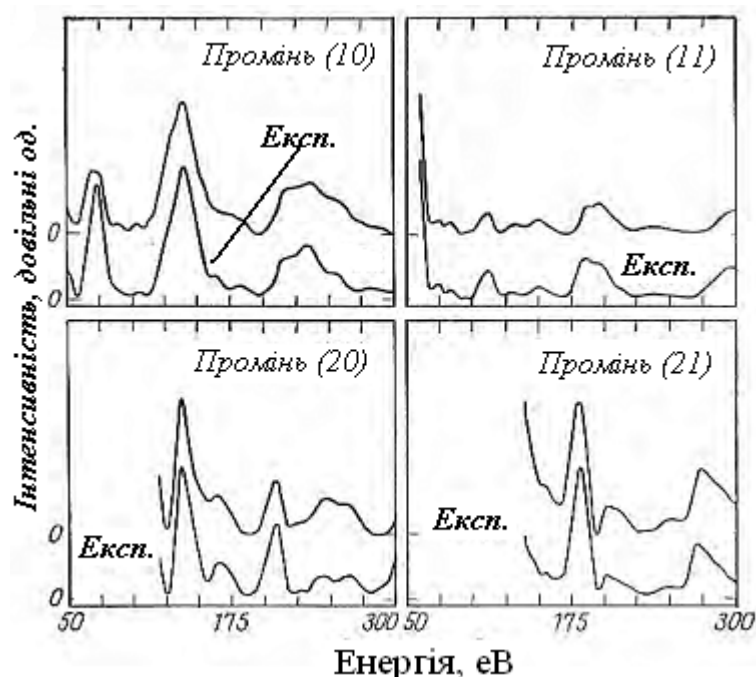


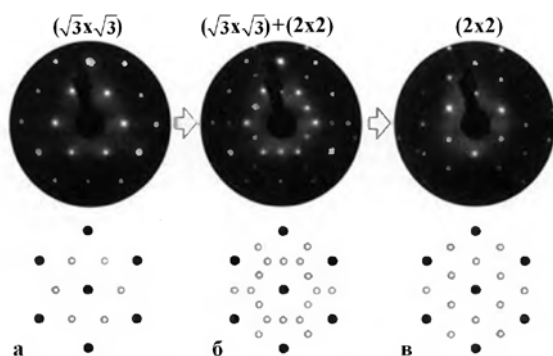
Рис. 6.29 Порівняння результатів розрахунків ДПЕ і експериментальних даних для поверхні Cu (100)

$\sqrt{3} \times \sqrt{3} - R 30^\circ - In$ , яка зі збільшенням ступеня покриття переходить в  $2 \times 2$  (рис. 6.30). На проміжній стадії обидві структури співіснують, що і видно на дифракційній картині [30].

Розглянуті результати використання методу ДПЕ для дослідження ансамблю нанокластерів на поверхні підкладенки [30]. Аналізували розподіл інтенсивності електронного сигналу всередині одного точкового рефлексу. Профіль рефлексу ДПЕ несе інформацію про параметри ансамблю нанокластерів: розподіл їх за розмірами і відстаням, з яких можна знайти значення середнього розміру кластерів і середньої відстані між ними.

В роботі [36] методами ДПЕ і АСМ досліджували зміну морфології поверхні рекристалізованої фольги W під дією одновісного розтягу в надвисокому вакуумі. За допомогою ДПЕ встановлено, що під впливом одновіс-

ного розтягу на поверхні фольги, що складається з окремих блоків домінуючою межі (112), відбувається розворот структурних блоків.



**Рис. 6.30** Схематичне зображення рефлексів і експериментальні картини, отримані дослідженням адсорбції індію на поверхню Si (111): а – вихідна структура; б – перехідна; в – кінцева (2x2)

СТМ інституту проблем матеріалознавства Університету Тохоку (Японія), забезпеченим польовим іонним мікроскопом (ПІМ) для контролю якості сканувальних вістрів. Тиск не перевищував  $5 \cdot 10^{-11}$  торр, СТМ був обладнаний додатковою камерою з вбудованим вузлом ULA-020, що складається з електронографа і оже-спектрометра. Різні концентрації адатомів вісмуту отримували напленням шарів вісмуту на поверхні кремнію (111) з кімнатною температурою і подальшому їх відпалі з температурою 230–560 С. За допомогою ДПЕ було встановлено зміну надструктури Si(111)7×7 зі зміною температури відпалу від слабкої дифузійної або кільцевої структури (1×1) до чіткої і різкої для ДПЕ структури Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  Bi, утвореної субмоношаровою плівкою вісмуту. Серія ДПЕ експериментів із кроком 5 еВ і однаковим часом експозиції підтвердили припущення про існування двох різних фаз –  $\alpha$  і  $\beta$ . ДПЕ знімки чітко демонструють надструктуру  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ .

Отже, метод ДПЕ дозволяє вивчати тонкі ефекти, що виникають на поверхнях досліджуваних матеріалів.

Методами сканувальної тунельної мікроскопії (СТМ) і ДПЕ досліджена реконструкція  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$ , обумовлена адсорбцією Bi на атомно-чистій поверхні Si(111)7×7 [37]. Експерименти проводили на зверхвисоковакуумному

## **6.3 Дифракція відображених швидких електронів**

### **6.3.1 Геометрія експерименту.**

#### **Побудова сфери відбиття Евальда**

Після дифракції повільних електронів (ДПЕ) дифракція швидких електронів на відображення, або дифракція відбитих швидких електронів (ДВШЕ) є другим дифракційним методом, який широко використовують у зверхвисоковакуумних установках для дослідження поверхні. Поверхнева чутливість методу ДПЕ пов'язана з вибором найнижчого значення енергії електронів. Коли відбувається нормальне падіння електронів з енергією 10-100 кеВ, то поверхнева чутливість втрачається. Проте, якщо швидкі електрони направити таким чином, щоб первинний промінь ковзав по поверхні зразка, то, незважаючи на відносно велику середню довжину вільного пробігу електронів, розсіювання відбитих електронів буде відбуватися в приповерхневій області. Поверхнева чутливість обумовлена геометрією експерименту. Первинний пучок електронів падає на поверхню під малим кутом, і реєструються дифракційні промені, які також виходять під малим кутом до поверхні. Тому на всьому своєму шляху вільного пробігу в зразку електрони залишаються у поверхневій області товщиною в кілька атомних шарів: електрони з енергією 50-100 кеВ з кутом падіння порядку  $1^\circ$  проникають на глибину близько  $10\text{Å}$ . Компонента імпульсу падаючого електрона, перпендикулярна поверхні, дуже мала, а глибина проникнення теж невелика, тому дифракційна картина, що утворюється, буде служити характеристикою конкретного розташування атомів на поверхні [1, 4].

Для високих енергій довжина хвилі електрона дуже мала, радіус сфери відбиття Евальда великий порівняно з типовими векторами оберненої грат-

ки: для  $E = 100 \text{ кеВ}$ ,  $\lambda = 0.0037 \text{ нм}$   $|\mathbf{k}_0| = 1700 \text{ нм}^{-1}$ . Сфера відбиття Евальда буде перетинати стрижень  $(00)$  майже паралельно йому. На рис. 6.31 показана схема експерименту (а) і побудова сфери відбиття Евальда (b).

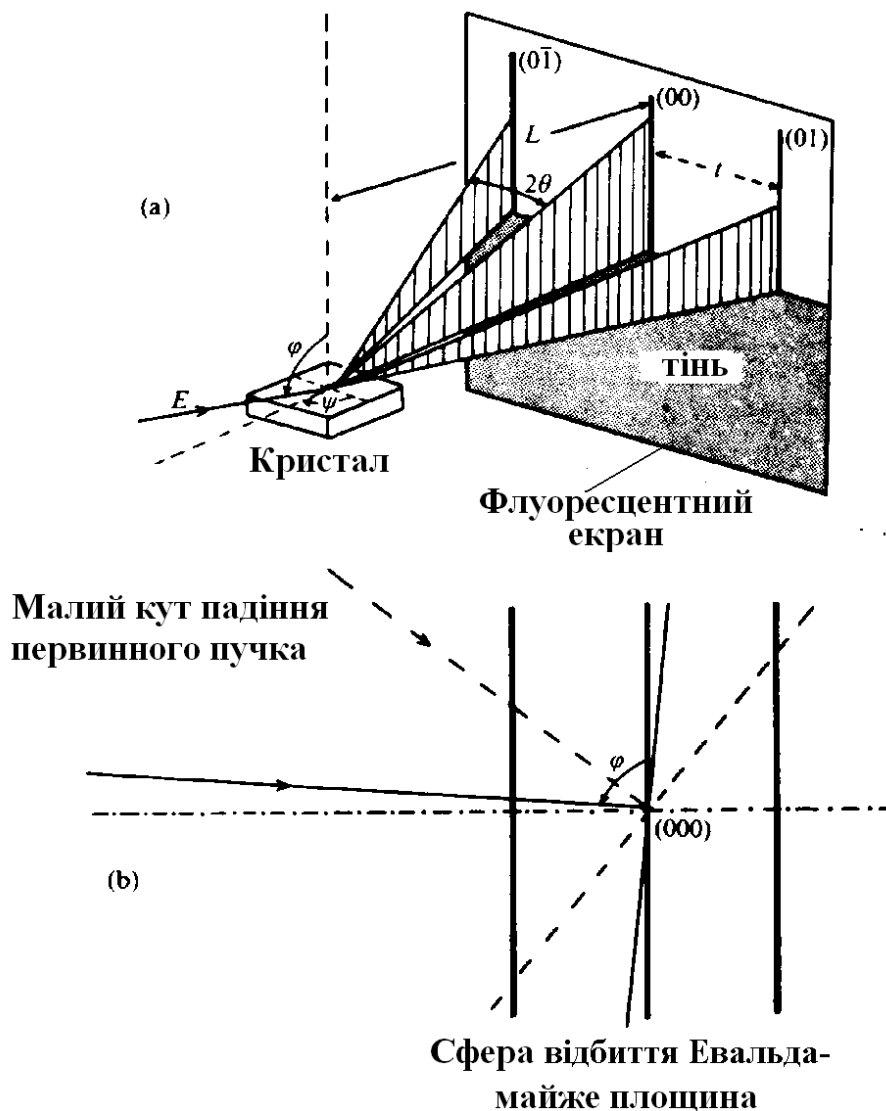
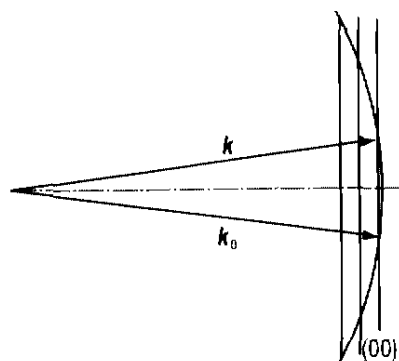


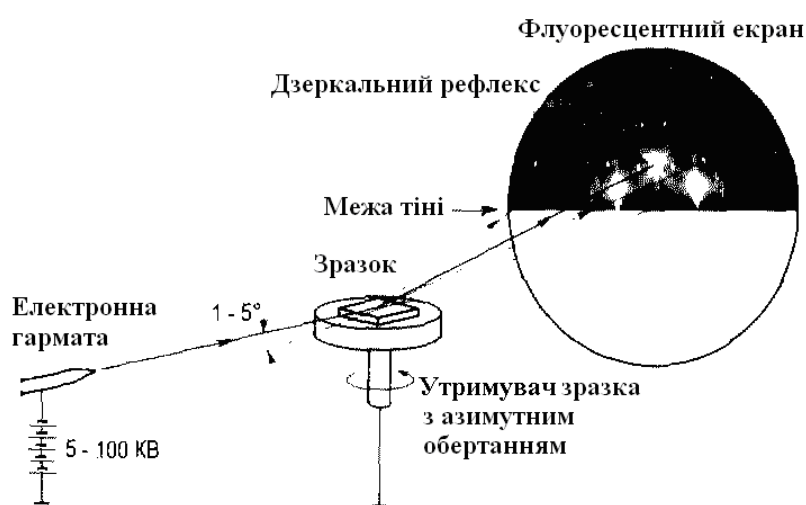
Рис. 6.31 Геометрія експерименту в методі ДВШЕ (а) і побудова сфери Евальда (b)

Як видно з рис. 6.31, тільки ті стержні, які перпендикулярні до площини листа і містять стрижень  $(00)$ , будуть давати внесок в дифракційну картину. Отже, ДВШЕ - картина розсіювання складається з довгих вузьких смуг, перпендикулярних краю тіні, створеної зразком і розташованих на відстані  $t$  один від одного (див. рис. 6.31). Кожна точка оберненої сітки – не окремий дифрагований пучок, а дифракційна смуга. Сфера відбиття Евальда

для методу ДВШЕ показана на рис. 6.32, а основна схема експерименту – на рис. 6.33.



**Рис.6. 32 Сфера відбиття Евальда для методу ДВШЕ**



**Рис. 6.33 Схема установки для методу ДВШЕ**

Характерною особливістю методу ДВШЕ є те, що є велика різниця в енергіях між пружно розсіяними електронами і фоном непружного розсіювання. Оскільки первинні електрони мають енергію, достатню для збудження світіння люмінесцентного екрану, то ретельна енергетична фільтрація і повторне прискорення не є таким актуальним, як в методі ДПЕ.

Для розсіювання між флуоресцентним екраном і зразком, припустимо, кубічного кристала, зі стороною, рівній  $L$  (це довжина камери зразків), і відстані між смужками на екрані, рівній  $t$  (рис. 6.31), маємо

$$t = L \tan 2\theta.$$

Із закону Брегга–Вульфа для кристала з кубічною коміркою і параметром

решітки а отримуємо, що

$$\lambda = 2d \sin \theta = \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2}} \sin \theta. \quad (6.33)$$

У методі ДВШЕ  $\lambda \ll a$ ,  $2\theta$  – величина мала. Тоді рівняння Брега–Вульфа спрощується і приводиться до вигляду:

$$a = \sqrt{h^2 + k^2} \lambda \cdot \frac{L}{t}. \quad (6.34)$$

Всі величини в правій частині (6.34) можна виміряти, параметр а визначається, точність визначення значною мірою залежить від L. Тому експерименти високої точності за методом ДВШЕ зазвичай будують так, щоб камера мала більшу довжину.

Поверхнева чутливість методу ДВШЕ визначається, крім сказаного вище, ще двома факторами. Перший – шорсткість поверхні. За наявності на поверхні виступів чи сходинок падаючий ДВШЕ-пучок буде проходити через нього, і буде дифрагувати на тривимірній системі атомів всередині виступів, а картина дифракції замість смуг буде містити плями, характерні для такої тривимірної дифракції.

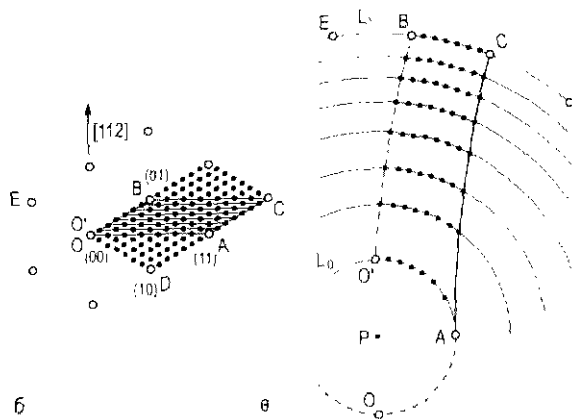
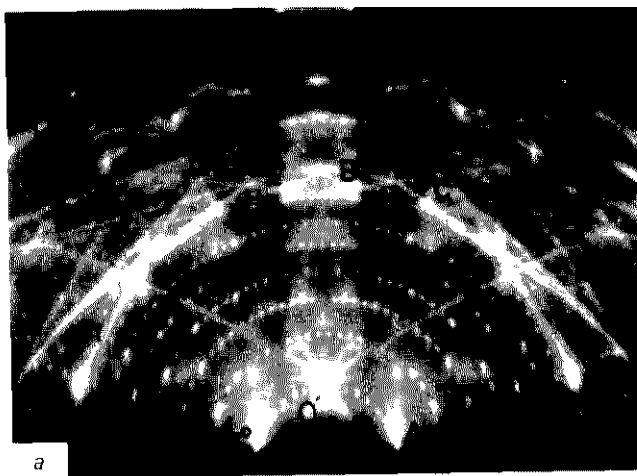
Другий фактор – можлива некогерентність джерела, що призводить до появи зон просторової некогерентності. У типовому експерименті з методу ДВШЕ для  $E \sim 100$  кеВ, розкид пучка за енергіями може становити 0.5 еВ, кут збіжності  $10^{-5}$  рад., і зона просторової некогерентності має діаметр близько 200 нм. Це приводить до розширення дифракційного пучка і його розмиття [1].

### 6.3.2 Можливості структурного аналізу

Параметри елементарної комірки методом ДВШЕ можна знайти, як описано вище. Однак, структуру всередині елементарної комірки можна

визначити тільки аналізом інтенсивностей дифрагованих пучків, аналогічно тому, як це робиться в дифракції рентгенівських променів. Для цього необхідно враховувати багаторазову дифракцію за аналогією з тим, як це пропонують для інтерпретації експериментів в методі ДПЕ, оскільки переріз пружного розсіювання електронів значно вище перерізу пружного розсіювання рентгенівських променів.

У випадку аналізу інтенсивності в методі ДВШЕ теорію багаторазового розсіювання можна порівняти за складністю з аналогічними теоріями для



**Рис. 6.34** Картина ДВШЕ Si (111) 7x7 (20кВ) (а);  
фрагмент двовимірної оберненої ґратки (б);  
схематичне зображення картини (в),  
О – дзеркальний рефлекс точки О  
прямого падіння

методу ДПЕ [38]. Для порівняння картин ДВШЕ з теорією недостатньо експериментальних даних, на відміну від методу ДПЕ. Це пов'язано з неможливістю отримати ідеально гладку поверхню. Також істотно мати дуже тонкий пучок, щоб його проекція на плоску поверхню була мінімальною. Ще один недолік методу ДВШЕ пов'язаний з тим, що картина ДВШЕ є практично проекцією оберненої ґратки. Це означає, що для виявлення повної двовимірної періодичності необхідно обертати зразок навколо

нормалі до поверхні, але разом з тим зміни періодичності в площині падіння не призводить до зміни періодичності дифракційної картини [1,4].

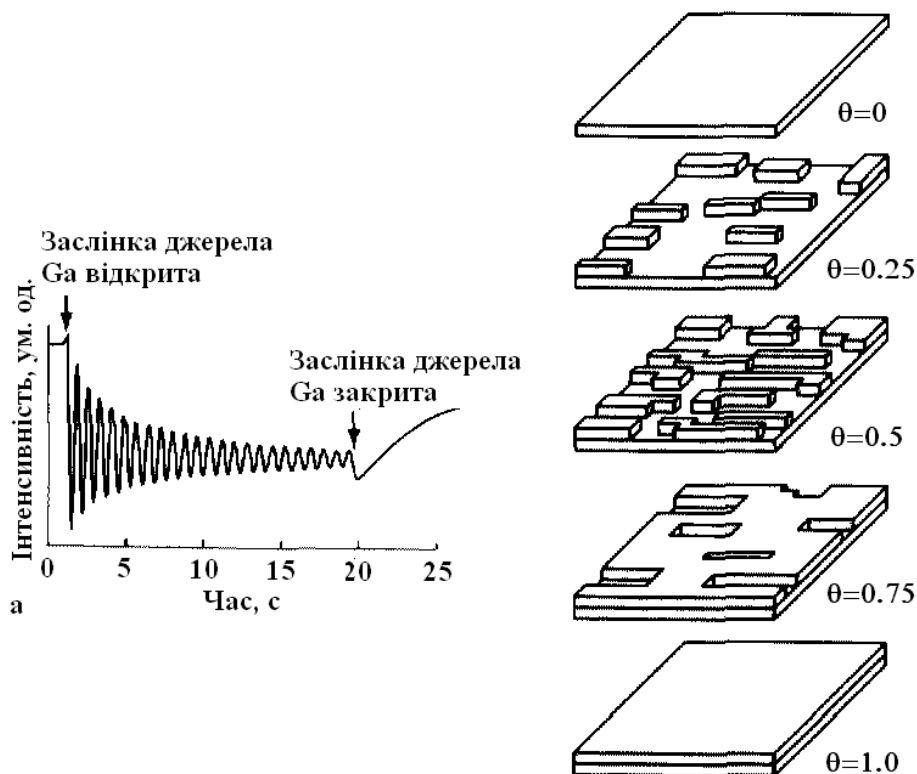


Картина ДВШЕ помітно відрізняється від картини ДПЕ в силу відмінності геометрії розсіювання. Проте для ідеального кристала це теж проекція двовимірної оберненої ґратки. Тут рефлекси на дугах відповідають перетинанню стрижнів оберненої ґратки великої сфери. Картини ДВШЕ від поверхні Si (111) 7x7, отримані на двох азимутах падіння первинного пучка як приклад показана на рис. 6.34 [38, 39]. Схеми на рис. ілюструють зв'язок між оберненою ґраткою поверхні і картиною, що спостерігається ДВШЕ. Основна інформація, яку можна отримати з використанням методу ДВШЕ близька до тієї, яка характерна для методу ДПЕ. За яскравістю і чіткістю дифракційних рефлексів можна якісно судити про досконалість поверхні. Однак існують різні думки з приводу того, чи є ознакою досконалості поверхні точкові або витягнуті рефлекси. Із проекції оберненої ґратки може бути відновлена двовимірна сітка поверхні в реальному (прямому) просторі. Також метод ДВШЕ використовують для кількісного структурного аналізу, тобто для перевірки моделей атомної будови поверхні. Аналогом залежності  $I(V)$  в ДПЕ можуть служити криві гойдання ДВШЕ (залежність інтенсивності рефлексу від кута падіння первинного променя) [34]. Експерименти в методі ДВШЕ проводять під ковзному куті падіння променя, що створює сприятливі умови для спостереження картин дифракції в ході осадження матеріалів на поверхню. Ця можливість обумовлена тим, що в геометрії ДВШЕ електронна гармата і екран знаходяться досить далеко від зразка, простір перед зразком залишається вільним і може бути використаним для наплення будь-яким джерелом. Тому ДВШЕ широко використовують під час вирощування тонких шарів на поверхні методом молекулярно-променевої епітаксії (МПЕ). Цікавим є той факт, що інтенсивності розсіяних ДВШЕ-пучків осцилюють в міру осадження матеріалу на гладку монокристалічну поверхню. Осциляції спостерігаються, коли осідаючий матеріал росте моношар за моношаром, а не утворенням зародків і

зростанням малих острівців. Вперше цей факт виявили, коли досліджували епітаксціальний ріст арсеніду галію GaAs [40]. Період осциляцій дорівнює часу заповнення одного моношару. Осциляції показані на рис. 6.35. В експерименті зростання плівки GaAs (100) відбувалося тоді, коли відкривалася заслінка на джерелі галію і виникло осадження атомів галію на поверхню підкладенки, яка постійно перебувала під пучком As. Одночасно вимірювали інтенсивність дзеркального рефлексу на картині ДВШЕ від поверхні. На залежності інтенсивності від часу спостерігалися чіткі осциляції, період яких точно збігався з нарощуванням донного моношару, що було встановлено за допомогою незалежних вимірювань сканувальної тунельної мікроскопії (СТМ) та електронної мікроскопії на відображення. Спостережувані осциляції прямо пов'язані з періодичною зміною атомної шорсткості поверхні в ході пошарового зростання, що показано схематично на тому ж рисунку. Видно, що максимумами інтенсивності відповідають атомно-гладкій поверхні для випадків, коли  $\theta = 0$  і  $\theta = 1$ , а мінімумами з найбільш шорсткою поверхнею і неврегульованими адатомами або з невеликими двовимірними островами відповідають випадку  $\theta = 0.5$ . Поступове зменшення амплітуди осциляцій відображає поступове погіршення якості поверхні. Ця методика дослідження знайшла широке застосування для вирощування багатошарових структур, наприклад, квантових суперрешіток, тому, що кількістю осциляцій можна безпосередньо контролювати кількість вирощених атомних шарів.

В роботі [41] досліджували зразки з верхніх шарів твердого розчину  $\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}$ , вирощеного з  $T = 400^\circ\text{C}$  товщиною  $200\text{ \AA}$  і з  $T = 600^\circ\text{C}$  товщиною  $100\text{ \AA}$ . Системи були отримані МПЕ в надвисокому вакуумі з тиском  $10^{-1}$  Па. Контроль структури морфології плівок здійснювали за допомогою методу ДВШЕ. За отриманими зображеннями ДВШЕ і побудованим про-

філям інтенсивності був виявлений рефлекс ( $0\frac{1}{2}$ ), який вказує на реконструкцію  $2 \times 1$ , і розщеплений рефлекс (01) і  $(0\frac{1}{n})$  – реконструкція  $2 \times n$ .



**Рис. 6.35** Спостереження росту епітаксiальної плівки GaAs (100) за допомогою методу ДВШЕ: а – осциляції інтенсивності рефлексу картини ДВШЕ, період осциляцій відповідає часу нарощування одного атомного шару; б – схема формування одного атомного шару

### 6.3.3 Відбивна електронна мікроскопія

Однією з модифікацій методу ДВШЕ є відбивна електронна мікроскопія (ВЕМ). Для формування зображення в ВЕМ використовують розсіяні високоенергетичні електрони, які потрапляють на поверхню зразка під малими кутами, пружно розсіюються і формують зображення на задній фокальній площині об'єктивної лінзи, де один або кілька дифрагованих рефлексів виявляються вирізаними апертурною діафрагмою [34]. Потім збільшене зображення проектується на екран мікроскопа. В такому відбивному мікроскопі зображення дає вид поверхні в перспективі, тобто зображення сти-

снене в одному напрямку в  $\sin \alpha$  раз, де  $\alpha$  – кут виходу електронів з поверхні (зазвичай це  $\frac{1}{40} - \frac{1}{70}$ ). Зображення дає вид поверхні уздовж напрямку електронного пучка, тому стиснене в вертикальному напрямку. В результаті такого перспективного типу зображення тільки його центральна частина знаходиться у фокусі, а верхня і нижня частини перефокусовані і недофокусовані відповідно. Як наслідок – більш слабка роздільна здатність вздовж напрямку пучка. Схематичний хід променів в методі ВЕМ показаний на рис. 6.36.

Метод ВЕМ, як і метод ДВШЕ, використовують для вивчення процесів на поверхні речовини. Метод здатний розрізняти атомні сходинки, а також області з різною реконструкцією з використанням дифракційного контрасту. Застосування стосується вивчення таких динамічних процесів: рух ступенів; фазові переходи; процеси адсорбції; зародження і зростання тонких плівок; хімічні реакції на поверхні.

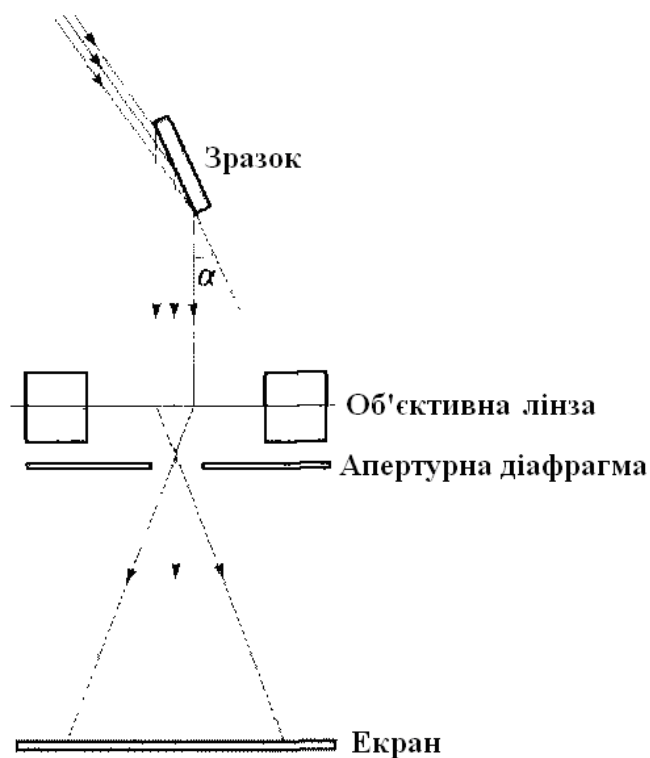


Рис. 6.36 Схеми отримання зображення у відбивному електронному мікроскопі

### Питання для самоконтролю

1. Що лежить в основі просвічувальної електронної мікроскопії? Яка субстанція є розсіювальною у разі дифракції електронів? Яким чином опи-

сує кінематична теорія процес поширення дифракційних хвиль? Що таке умови Лауе і як ці умови використовуються для опису картини дифракції?

2. У чому полягають особливості та переваги використання розсіювання електронів для вивчення структур фізичних систем у порівнянні з іншими дифракційними методами?

3. Опишіть конструкцію і особливості роботи деяких основних вузлів приладу: джерела електронів, роботу основних лінз та усунення ними ефектів аберації і астигматизму. Які два основних види електронних гармат використовують в ПЕМ?

4. В яких режимах працює мікроскоп? Чим режим зображення відрізняється від режиму дифракції? Як здійснюється реєстрація зображення та дифракційної картини, що таке CCD-камери та як вони працюють? Які два типи детекторів використовують для реєстрації електронів?

5. Опишіть режим зображення і отримання світлопольних (СП) і темнопольних (ТП) зображень. Опишіть режим дифракції та його призначення.

6. Що таке індексування (розшифрування) електронограм? Як проводять індексування електронограм? Як для цього використовують обернену ґратку та сферу відображення Евальда?

7. Під якими кутами поширюються максимумами інтенсивності розсіяних і проінтерферованих хвиль? За якими співвідношеннями здійснюється остаточна розшифровка картини дифракції і як це співвідношення пов'язано з умовами Бреґа–Вульфа?

8. Назвіть типи електронограм.

9. Що таке метод внутрішнього стандарту і метод зовнішнього стандарту? Де ці методи застосовують і як вони працюють?

10. Назвіть особливості підготовки проб до проведення досліджень за допомогою ПЕМ.

11. Перелічіть переваги та недоліки методу ПЕМ.

12. Що дає підвищення прискорювальної напруги? Що таке ефект критичної напруги?

13. Яка мета застосування спектрометричних приставок в ПЕМ?

14. Що таке растрова ПЕМ і які переваги дає її застосування?

15. Як формується зображення у растровому ПЕМ?

16. Що таке розсіяння повільних електронів? Чому їх називають повільними? У якому випадку для вивчення зразків застосовують такі електрони?

17. Назвіть елементи симетрії двовимірних решіток. Скільки типів кристалічних решіток Браве можливі в двовимірних решітках? Скільки існує двовимірних кристалографічних точкових і просторових груп?

18. Як відрізняються двовимірна електронографія від тривимірної? Який процес називають релаксацією поверхні?

19. Чим відрізняється матричний опис приповерхневої структури від позначень Вуда? Коли застосовують той чи інший спосіб опису? Чому поверхнева решітка може відрізнитися від об'ємної?

20. Чи існує у двовимірному випадку обернена ґратка? Яким чином її вводять? Який вигляд має двовимірна обернена ґратка?

21. Як виглядають умови інтерференції в двовимірному випадку та їх графічна побудова сферою відображення Евальда? Як відрізняється побудова сфери Евальда для дво- та тривимірної кристалічної решітки?

22. Опишіть експериментальну техніку для проведення експериментів з розсіяння за допомогою ДПЕ та особливості її роботи. Який вигляд має картина дифракції в двовимірному випадку і чому?

23. Що ви знаєте про дефекти поверхні? Який вплив на картину дифракції мають дефекти поверхні та ефекти багаторазового розсіяння?

24. Які можливості має структурний аналіз поверхні за допомогою ДПЕ? Чому неможливо «лобове» застосування Фур'є-перетворення даних ДПЕ для побудови функції Паттерсона і аналізу структури адсорбата? По-

яснить, чому такі складності виникають.

25. Наведіть приклади застосування методу розсіяння повільних електронів для дослідження структури і властивостей матеріалів.

26. Назвіть основні характерні риси методу дифракції повільних і відображених швидких електронів. Чим цей метод відрізняється від методу дифракції повільних, наприклад, електронів?

27. Як відрізняється геометрія експерименту та побудова сфери Евальда для дифракції повільних і відображених швидких електронів?

28. С чого складається картина розсіювання в методі ДВШЕ?

29. З яких міркувань можна обчислити параметри комірки кубічного кристала за допомогою методу відображених швидких електронів?

30. Що є характерною особливістю методу ДВШЕ в порівнянні з методом ДПЕ? Якими чинниками визначається поверхнева чутливість методу?

31. Опишіть можливості методу дифракції швидких електронів, його переваги і недоліки в порівнянні із методом розсіяння повільних електронів (ДПЕ).

32. Який вигляд має картина розсіяння відбитих швидких електронів, як вона відрізняється від картини розсіяння повільних електронів і чому?

33. Чи є потреба для визначення структури всередині елементарної комірки використовувати багаторазову дифракцію за аналогією з тим, як це робиться для інтерпретації експериментів в методі ДПЕ?

34. З якими кутами падіння проводять експерименти в методі ДВШЕ і чому?

35. Як залежить інтенсивність розсіяних ДВШЕ-пучків від міри осадження матеріалу на гладку монокристалічну поверхню? Чому виникають осциляції інтенсивності? Як можна розрахувати період таких осциляцій?

36. Що таке ВЕМ і як цей метод відрізняється від методу ДВШЕ? Наведіть приклади дослідження властивостей матеріалів обома методами.

## РОЗДІЛ VII

### СКАНУВАЛЬНА ЗОНДОВА МІКРОСКОПІЯ

Вище були розглянуті методи, що стали вже класичними і найбільш часто застосовуваними для отримання інформації щодо **елементного і фазового** складу наноструктур і поверхневих шарів зразка, геометричного розміщення атомів відносно один одного. До них відносяться методи: РФЕС, ОЕС, ВІМС, РЕМ, МРСА, а також методи дифракції електронів в різних діапазонах енергій: ПЕМ, ДПЕ, ДВШЕ [30].

Всі перелічені методи поверхневої кристалографії, що використовують розсіяні частинки, і в яких вимірюють інтенсивності розсіяних хвиль, мають певні обмеження. Для того, щоб визначити положення окремих атомів в комірці, необхідно знати фази розсіяних хвиль, що додатково вимагає залучення теоретичних розрахунків, виходячи з припущення про структуру, з подальшим зіставленням розрахункових і експериментальних результатів. У такій непрямій процедурі, досить громіздкій, немає впевненості в тому, що знайдена структура відповідає дійсній. Для розуміння властивостей будь-якого об'єкта першорядне значення має знання його атомної структури. Розглянуті вище методи дифракції електронних пучків, електронної спектроскопії спочатку розроблялися для дослідження об'ємної структури твердих тіл. Вони не завжди придатні для отримання інформації щодо структури поверхні на атомному рівні. Для таких методів виключно цінним є можливість побачити атоми і їх найближче оточення безпосередньо, щоб виміряти відстань між атомами на екрані, визначити, атом якого елемента знаходиться в тому чи іншому місці досліджуваної поверхні. Відповідні прилади для відображення окремих атомів – польовий іонний мікроскоп (ПІМ) і просвічувальний (трансмісійний) електронний мікроскоп (ПЕМ) високого розділення – мають обмеження для застосовування,



пов'язані з вимогами до форми зразків. Для дослідження методом ПІМ зразки повинні мати форму гострих голок з провідного матеріалу з радіусом заокруглення не більше  $100 \text{ \AA}$  (див. розділ VIII), для ПЕМ – форму тонких плівок товщиною менше  $1000 \text{ \AA}$ .

В останні десятиліття з'явилися і отримали розвиток принципово нові методи вивчення поверхні. Ці методи об'єднані під загальною назвою «сканувальна зондова мікроскопія» (СЗМ) і характеризуються нанометровим і атомарним просторовим розділенням. Термін СЗМ застосовують до будь-яких типів мікроскопів, в яких зображення формується за рахунок переміщення (сканування) гострого мікрозонда (голки) над досліджуваною поверхнею. Родоначальником таких приладів є тунельний мікроскоп (СТМ, Scanning Tunneling Microscope, STM). До них також відносять атомно-силову мікроскопію (АСМ), електросилову мікроскопію (ЕСМ), магнітосилову мікроскопію (МСМ) та їх різновиди. Основи методу СЗМ були розроблені і створені Г. Бінніком (G. Binnig) і Г. Рорером (G. Rohrer) в лабораторії ІВМ в 1981 р. в Цюріху. У 1986 р. Г. Бінніг і Г. Рорер були нагороджені Нобелівською премією з фізики. Також премію отримав Е. Руска за роботу над електронним мікроскопом. Нижче будуть розглянуті фізичні основи цих методів, апаратура, що використовується, їх особливості та можливості у дослідженні наноструктур.

## **7.1 Сканувальна тунельна мікроскопія**

### **7.1.1 Фізичні основи методу**

В основі всіх методів СТМ є ідея локального зондування структури і властивостей конденсованої речовини за допомогою малого пробного тіла

(зонда, голки), розмір якого в тій частині, яка повернена до досліджуваного зразка, складає одиниці і десятки нанометрів. Характерна відстань між зондом і поверхнею зразка становить 0.1-10 нм. Першим таким приладом став тунельний мікроскоп (СТМ). Його винахідники з використанням свого приладу отримали зображення атомних ґраток на поверхні кремнію.

В основі роботи СТМ – два фундаментальні чинники: зворотний п'єзоелектричний ефект, що виникає з прикладенням поля до п'єзоелектрика, і ефект тунелювання заряду крізь потенціальний бар'єр. Обидва ефекти відомі давно. Розвиток електронної та обчислювальної техніки в області фільтрації і обробки інформації уможливив виділити корисний сигнал із загальної картини взаємодії зонда з поверхнею, що і призвело до створення сканувального мікроскопа.

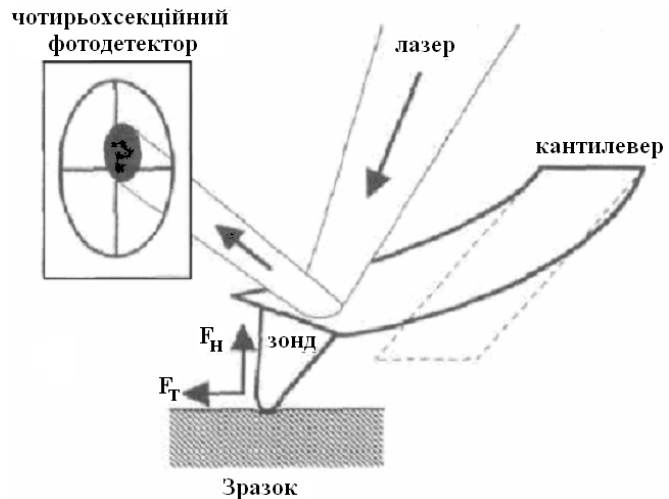
Зворотний п'єзоелектричний ефект пов'язаний із виникненням механічної напруги і деформації, тобто зі зміною розмірів п'єзоелектрика внаслідок прикладенні електричного поля. Деформації  $S_{ik}$  лінійно пов'язані з прикладеним полем і описується тензором п'єзоелектричних модулів  $d_{ijk}$ :

$$S_{jk} = d_{ijk} \cdot E_j. \quad (7.1)$$

Як зонд використовують тонке металеве вістря, змонтоване на електромеханічному приводі (x, y, z - позиціонері). Зонд кріпиться до краю пластини прямокутної або V-подібної форми – кантилеверу (cantilever). Зонд перебуває в контакті з поверхнею. Коли вістря підводиться до поверхні на відстань десятих часток нанометра, то в ході прикладення невеликої напруги (0.01-5 В) між вістрям і зразком крізь вакуумний проміжок протікає тунельний струм порядку декількох нановольт і нижче. Тунельний струм спадає в  $e^{-2}$  раз ( $\sim$  в 7.4 рази) зі збільшенням відстані між електродами на  $1 \text{ \AA}$ . Нормальні сили, що виникають під час взаємодії, відхиляють балку кантилевера вгору або вниз, а тангенціальні згинають вправо або вліво. За

допомогою лазерного променя, сфокусованого на кінці балки, його відображення потрапляє в фотодетектор, струм якого контролює деформацію балки та прикладені до зонду сили [2, 42]. Схема контакту зонда (голки) мікроскопа зі зразком показана на рис. 7.1.

Робоча відстань зонд-зразок і переміщення зонда в площині зразка з високою точністю (на рівні долів ангстрема) виконують сканером з п'єзoeлектриків. У СЗМ поширення набули трубчасті п'єзоелементи. Використовують сканери в вигляді трипода, виготовленого як з трубчастих п'єзоелементів, так і на основі біморфних п'єзоелементів [43]. Відстань зонд-поверхня контролюють схемою зворотного зв'язку. В існуючих зондових мікроскопах точність утримання відстані зонд-поверхня досягає величини  $0.01 \text{ \AA}$ . В процесі переміщення зонда рельєф поверхні змінюється, що призводить до зміни параметрів взаємодії, а існуюча система зворотного зв'язку сприяє переміщенню зонда так, що ці переміщення пропорційні рельєфу поверхні в площині  $(x, y)$ . Трьохкоординатний сканер реалізують на сьогоднішній день на основі одного трубчастого п'єзоелемента, в якому вигин трубки в ході сканування в площині  $(x, y)$  призводить до зміни трубки в напрямку  $z$ , таким чином реалізується трикоординатний сканер [43]. Переміщення голки перпендикулярно поверхні зразка забезпечується за рахунок розтягування або стиснення трубки під час подачі напруги на внутрішній електрод  $Z$ . Так призводять передачу керуючих голкою сигналів.



**Рис. 7.1** Схема контакту зонда кантилевера із зразком

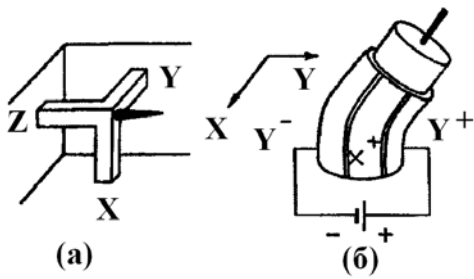


Рис. 7.2 Основні конструкції сканерів для СТМ:  
(а) – трипод; (б) – трубчастий

контролю положення зонда і зворотного зв'язку (33), а також управління, збору, обробки спостережених даних.

Сканування здійснюється за рахунок вигину сканера щодо його осі під час подачі напруги певної полярності на електроди. Основні конструкції сканерів для СТМ показані на рис. 7.2 [45]. Узагальнена функціональна схема СЗМ показана на рис. 7.3. Вона включає системи сканування,

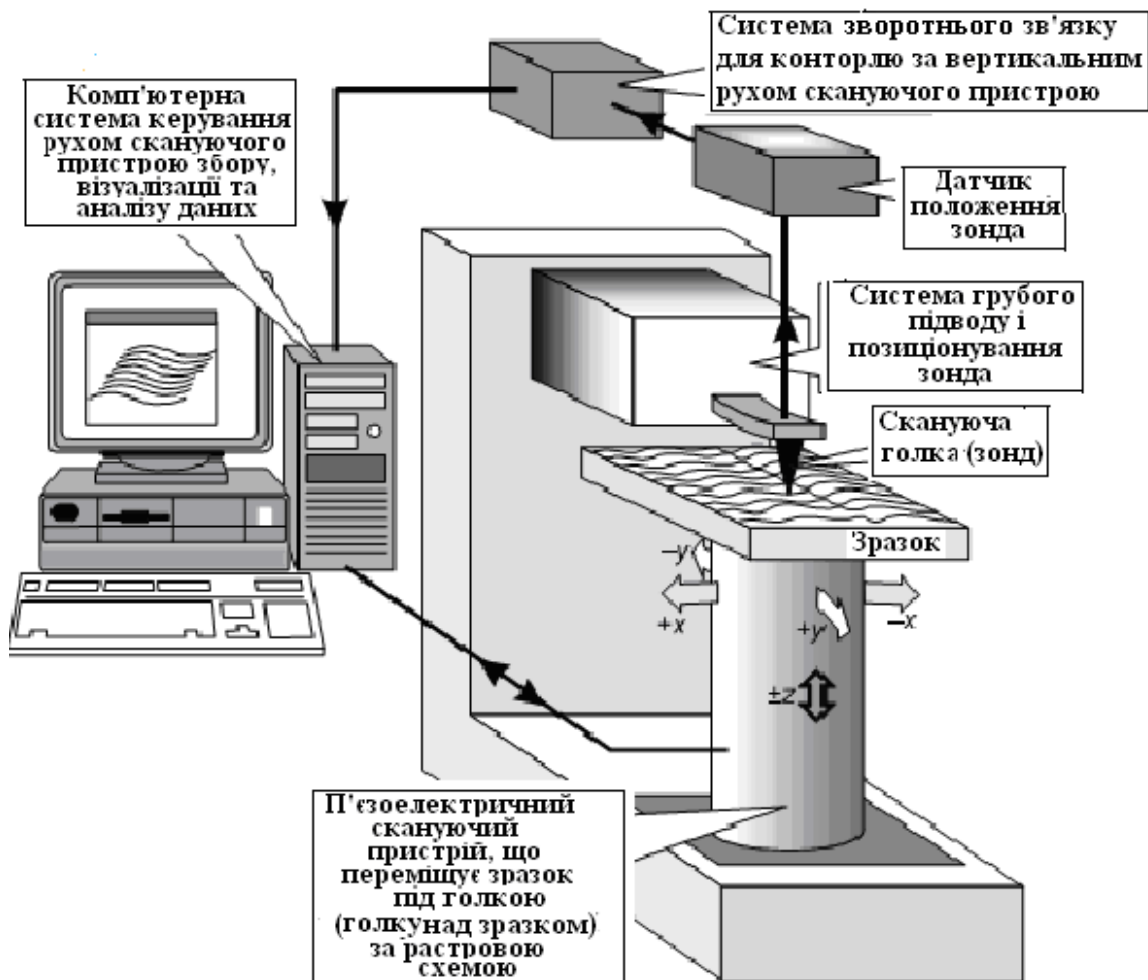
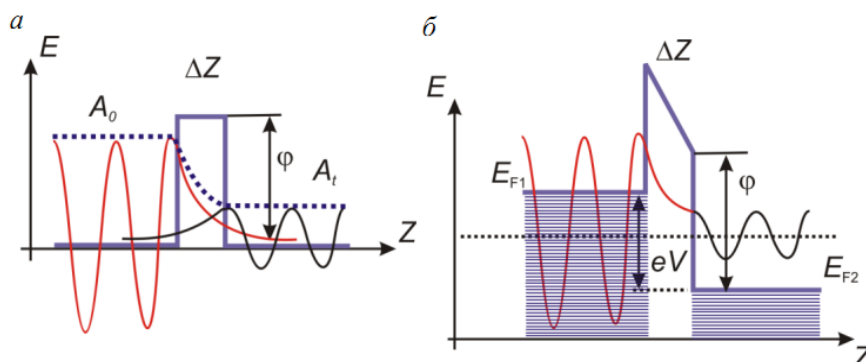


Рис. 7.3 Узагальнена функціональна схема сканувального зондового мікроскопа

Ефект тунелювання електрона крізь потенціальний бар'єр між поверхню зразка і зондом мікроскопа дозволяє досліджувати профіль розподілу

електронної щільності на поверхні. Якісно процес тунелювання електрона крізь вакуумний зазор між поверхнею проби і зондом можна представити таким чином [30].

Нехай  $\Delta Z$  – ширина зазору (ширина потенціального бар'єру). Через перекриття хвостів хвильових функцій електронів у зразку і зон-



**Рис. 7.4** Схема тунелювання електронів через потенціальний бар'єр в тунельному мікроскопі (а); енергетична діаграма тунельного контакту двох металів (б)

ді виникає тунельний перехід, тобто перехід електрона із заповненого стану одного з провідників у вільний стан іншого. Цей процес схематично показаний на рис. 7.4 [2]. У тому випадку, коли зразок і зонд електрично з'єднані один з одним або заземлені, відбувається вирівнювання їх хімічних потенціалів, і тунельний струм відсутній, оскільки всі стани нижче рівня Фермі заповнені. Якщо на один з електродів прикласти відносно іншого потенціал  $V$ , його рівень Фермі зміститься і стане можливим тунелювання електронів в вільні стани вище рівня Фермі. Напрямок тунельного струму залежить від знака прикладеного потенціалу. Для  $V > 0$  рівень Фермі зразка зміститься вниз і відбувається тунелювання електронів із заповнених станів зонда з енергіями від  $E_F^l$  до  $E_F^l + eV$  у вільні стани зразка з енергіями  $E_F^s$  до  $E_F^s - eV$ . Для  $V < 0$  тунелювання йде в зворотному порядку, із зразка у вільні стани зонда.

Розглянемо кількісно явище тунельного переносу електронів [42, 43]. В квантовій фізиці електрон має корпускулярні і хвильові властивості, і він здатний тунелювати крізь потенціальний бар'єр навіть у разі, якщо його

енергія  $E < U$  менше величини потенціального бар'єру. Зонд підводиться до поверхні зразка на відстань в декілька ангстрем. Утворений при цьому тунельно-прозорий потенціальний бар'єр визначається значеннями роботи виходу електронів з матеріалу зонда  $\varphi_p$  і  $\varphi_s$  зразка. У першому наближенні бар'єр можна вважати прямокутним з ефективною висотою, рівній роботі виходу матеріалів:

$$\varphi^* = \frac{1}{2}(\varphi_p + \varphi_s).$$

Імовірність тунелювання електрона (коефіцієнт проходження) крізь одновимірний бар'єр прямокутної форми є:

$$W = \exp(-k\Delta Z) \frac{|A_1|^2}{|A_0|^2}, \quad (7.2)$$

де  $A_0$  – амплітуда хвильової функції (ХФ) електрона, що рухається до бар'єра;  $A_1$  – амплітуда хвильової функції електрона, що пройшов крізь бар'єр;  $k$  – стала загасання ХФ в області потенціального бар'єру;  $\Delta Z$  – ширина бар'єру. Для тунельного контакту двох металів величину  $k$  можна представити в такий спосіб;

$$k = \frac{4\pi\sqrt{2m\varphi^*}}{h}, \quad (7.3)$$

де  $m$  – маса електрона;  $\varphi^*$  – середня робота виходу електрона;  $h$  – стала Планка. Прикладена до тунельного контакту різниця потенціалів  $V$  між зондом і зразком обумовлює виникнення тунельного струму.

У тунелюванні беруть участь електрони з енергією величиною близькою рівня Фермі. Для контакту двох металів вираз для щільності тунельного струму (в одновимірному наближенні) можна записати в так:

$$j_t = j_0 \left( \varphi^* \exp\left[-A\sqrt{\varphi^*} \cdot \Delta Z\right] - (\varphi^* + eV) \cdot \exp\left[-A\sqrt{\varphi^* + eV} \cdot \Delta Z\right] \right), \quad (7.4)$$

де параметри  $j_0$ ,  $A$  даються виразами:

$$j_0 = \frac{e}{2\pi\hbar(\Delta Z)^2}; \quad A = \frac{4\pi}{h}\sqrt{2m}. \quad (7.5)$$

За умови малості напруги зсуву ( $eV < \phi^*$ ) вираз для щільності струму можна представити в більш простому вигляді, якщо лінеаризувати другу експоненту в (7.4) за аргументом  $eV$ . Тоді маємо:

$$j_t = j_0 \exp\left(-A\sqrt{\phi^*} \cdot \Delta Z\right) \cdot \left[ \phi^* - (\phi^* - eV) \left(1 - \frac{AeV\Delta Z}{2\sqrt{\phi^*}}\right) \right]. \quad (7.6)$$

Нехтуючи членом  $eV$  в порівнянні з  $\phi^*$ , вираз для щільності струму запишемо таким чином:

$$j_t = \frac{e^2\sqrt{2m\phi^*}}{h^2} \cdot \frac{V}{\Delta Z} \exp\left(\frac{4\pi}{h}\sqrt{2m\phi^*}\Delta Z\right). \quad (7.7)$$

Експоненціальна залежність дуже сильна, і для оцінок і якісних міркувань часто використовують спрощену формулу:

$$j_t = j_0(V) \exp\left(-\frac{4\pi}{h}\sqrt{2m\phi^*}\Delta Z\right), \quad (7.8)$$

де величину  $j_0(V)$  вважають не залежною від зміни відстані зонд-зразок. Для типових значень роботи виходу ( $\phi \sim 4$  еВ) значення константи загасання  $k = 2 \text{ \AA}^{-1}$ , і коли змінюється  $\Delta Z \sim 1 \text{ \AA}$ , тоді величина струму змінюється на порядок. Насправді реальний тунельний контакт в СТМ не одновимірний. Він має більш складну геометрію. Однак основні риси тунелювання, зокрема, експоненціальна залежність струму від відстані зонд-зразок зберігається і в більш складних моделях, що підтверджується експериментально. Для великих напруг зсуву ( $eV > \phi^*$ ) з виразу (7.8) отримуємо формулу Фаулера–Нордгейта для польової залежності струму електронів у вакуумі:

$$j = \frac{e^3 V^2}{8\pi\hbar\phi^*(\Delta Z)^2} \exp\left(\frac{8\pi\sqrt{2m}(\phi^*)^{3/2}\Delta Z}{3ehV}\right). \quad (7.9)$$

Експоненціальна залежність  $j(\Delta Z)$  (7.9) дозволяє регулювати відстань між зондом і зразком в мікроскопі з високою точністю.

Тунельний мікроскоп можна уявити як електромеханічну систему з негативним зворотним зв'язком. Така система підтримує величину тунельного струму між зондом і зразком на заданому рівні  $I_0$ , визначеному оператором. Контроль тунельного струму, а, отже, і контроль відстані зонд-поверхня здійснюється переміщенням зонда уздовж осі  $z$  за допомогою п'єзоелектричного елемента.

Якщо врахувати щільність електронних станів в реальному провіднику, то тунельний струм між двома металами із щільністю станів  $\rho_s$ ,  $\rho_t$  зразка і зонда відповідно можна представити у вигляді [30]:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_s(\epsilon)\rho_t(\epsilon + eV)T(\phi^*, \Delta Z, eV)[f(\epsilon) - f(\epsilon - eV)]d\epsilon, \quad (7.10)$$

де  $f(\epsilon)$  – функція розподілу Фермі, а  $T = \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\Delta Z\sqrt{2m(\phi^* + eV/2 - \epsilon)}\right)$  – ймовірність тунелювання. У разі низьких температур, коли розмиванням сходинок розподілу Фермі ( $\Delta 2kT \approx 0.05$  еВ при кімнатній температурі) можна знехтувати, і в разі, якщо щільність станів матеріалу зонда не має особливостей в області енергій, відповідним межі інтегрування в (7.10), то  $\rho_t(\epsilon)$  – величина постійна, і (7.10) переписеться у вигляді:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} \rho_t \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_s(\epsilon)T(\phi^*, \Delta Z, eV, \epsilon)d\epsilon, \quad (7.11)$$

тобто тунельний струм пропорційний інтегралу від щільності електронних станів матеріалу зразка. Слід зазначити, що отримані співвідношення



справедливі в наближенні Фермі-газу, їх можна використовувати для аналізу тунельного струму тільки для простих і благородних металів.

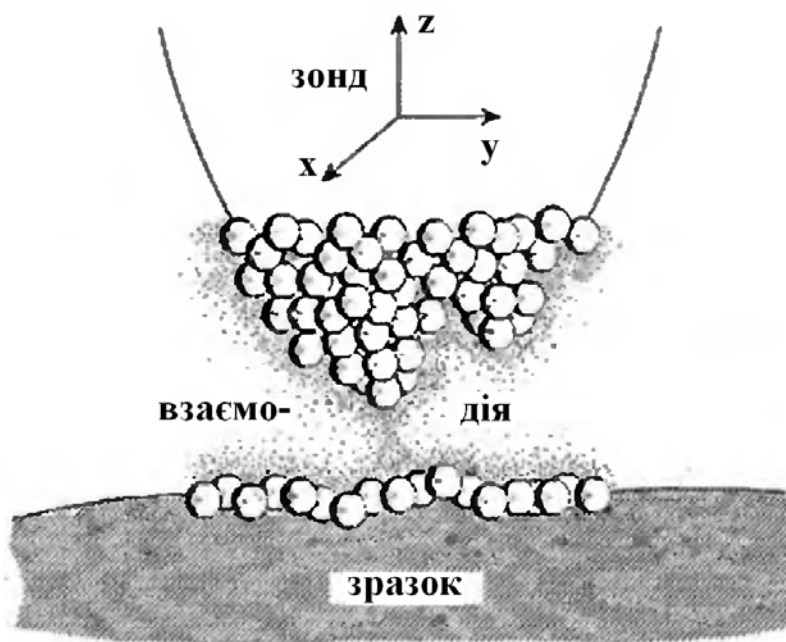


Рис. 7.5 Схематичне зображення тунельного переходу між зондом і поверхнею

Можна оцінити порядок величини тунельного струму співвідношенням:

$$I \approx en\rho_s v_F S T V,$$

де  $n$  – електронна щільність,  $v_F$  – швидкість електрона з енергією Фермі,  $S$  – площа тунельного контакту,  $V$  – напруга. Тут враховується, що тунельний струм визначається числом електронів з енергією порядку енергії Фермі, від  $E_F$  до  $E_F + eV$ , що пройшли через потенціальний бар'єр з ймовірністю  $T$  за 1 сек. Тоді, згідно до приведеної вище формули, для  $n \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ,  $\rho_s \sim 10^8 \text{ см}^2/\text{с}$ ,  $S \sim a^2 \sim 10^{-15} \text{ см}^2$ ,  $V \sim 1 \text{ В}$ ,  $T = \exp(-2k\Delta Z) \sim 10^{-4}$ ,  $k = 10 \text{ нм}^{-1}$ ,  $\Delta Z \sim 0.4 \text{ нм}$  маємо величину струму  $I \sim 10 \text{ нА}$ . В даному випадку йдеться про те, що весь тунельний струм збирається з області розміром близько одного атома. Це відповідає зонду, на вістрі якого знаходиться один атом металу (рис. 7.5). Насправді радіус провідного вістря зале-

жить від методу виготовлення і в кращому випадку становить  $\sim 10$  нм. Навіть в цьому випадку вдається дослідити поверхні з атомним розділенням.

### 7.1.2 Експериментальна апаратура

Базова конструкція СТМ для проведення наукових досліджень складається з таких компонентів: зондовий датчик; сканер для переміщення зонда; система підведення зонда до зразка; пристрій захисту від сторонніх впливів і створення необхідних умов в області взаємодії зонд-зразок.

Зондом є заточене вістря з металевого вольфрамового дроту або сплаву 80 % Pt, 20 % Ir. Недолік вольфрамового зонда – окиснення поверхні W і утворення мало провідної плівки, що створює складності в процесі роботи СТМ без вакууму. Платино-родієвий зонд м'якший, але більш стабільний за параметрами. Зонд – найважливіша частина мікроскопа. Форма і хімічний стан (електронна і атомна структура) вістря визначає просторову роздільну здатність і правильність форми досліджуваного об'єкта. Вимоги до форми залежать від рельєфу конкретної поверхні. У кожному конкретному випадку необхідно мати зонд з прийнятним радіусом вістря і певним набором фізико-хімічних і геометричних параметрів. Більш докладно про зонди і способи їх виготовлення викладено в [30, 42, 43]. На рис. 7.6 [46] показано зображення в сканувальному електронному мікроскопі голки з W СТМ.

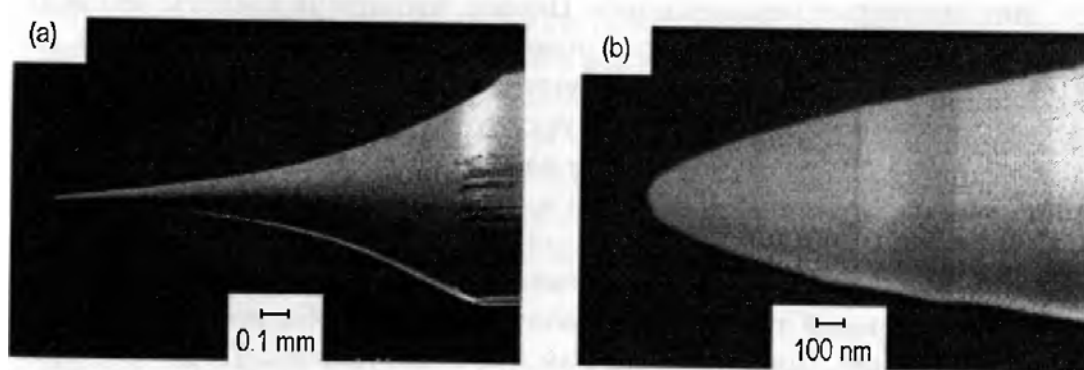


Рис. 7.6 Зображення W голки в електронному мікроскопі при двох збільшеннях

В процесі дослідження поверхні зразка на певній площі переміщення зонда від точки до точки здійснюють за допомогою сканера. Пристрій сканерів на основі трубчастого п'єзоприводу було розглянуто вище і докладно розглянуто в публікаціях [30, 42, 43]. До пристрою сканування висувають такі вимоги [30]:

- діапазон сканування в площині  $(x, y) \sim 1$  мкм з точністю завдання переміщення  $\sim 0.1 \text{ \AA}$ ;
- діапазон сканування в напрямку  $z \sim 1$  мкм з точністю  $\sim 0.01 \text{ \AA}$ ;
- повинен мати високу механічну резонансну частоту і низьку добротність вузлів системи сканування і утримувача зразка для зменшення електричних і механічних шумів;
- мати термічну стабільність позиціонування, що визначає точність позиціонування зі зміною температури.

Конструкційних особливостей пристрою СТМ існує безліч, що обумовлено практичною необхідністю: для вирішення конкретних завдань потрібна певна конфігурація СЗМ. Принципи пристроїв для прецизійного переміщення зонда і зразка наведені в [43]. Сканування може проводитися як зондом для нерухомого зразка, так і для нерухомого зонда закріпленим на п'єзосканері зразком.

Система віброізоляції забезпечує зміну коливань зразка відносно голки. У вакуумних приладах це електромагнітна підвіска, в якій модуль сканування повністю ізолюваний від інших частин приладу. Платформа мікроскопа у цьому випадку має пневматичну систему віброізоляції. У повітряних мікроскопах використовують більш просту систему віброізоляції – подушки, що демпфують, і механічні пружинні підвіски, налаштовані на те, щоб подавлювати певні частоти. Схема сканера-трипода і схема роботи СТМ приведена на рис. 7.7. Пристрій, принцип роботи СТМ і його окре-

мих частин і блоків викладено в оригінальній статті авторів мікроскопа [44]. Детально техніка СТМ і робота його окремих частин описана в [45].

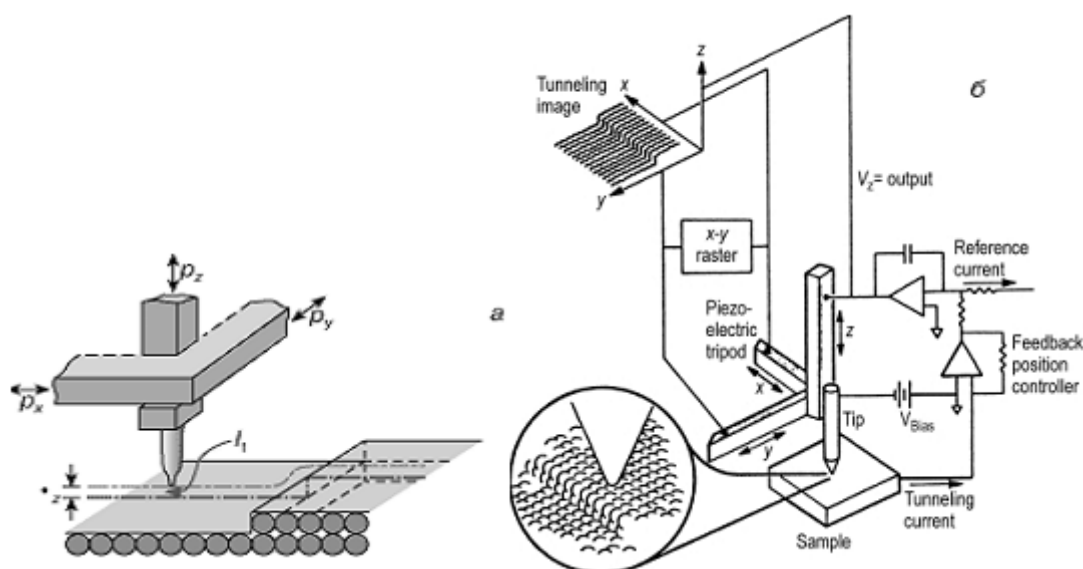


Рис. 7.7 Схема сканера-трипода (а) і схема роботи СТМ (б)

### 7.1.3 Режими роботи мікроскопа

У роботі СТМ існує п'ять основних змінних параметрів. Це координати  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , напруга  $V$  і тунельний струм  $I$ . Для варіювання цих параметрів виділяють три основні режими роботи СТМ [45]:

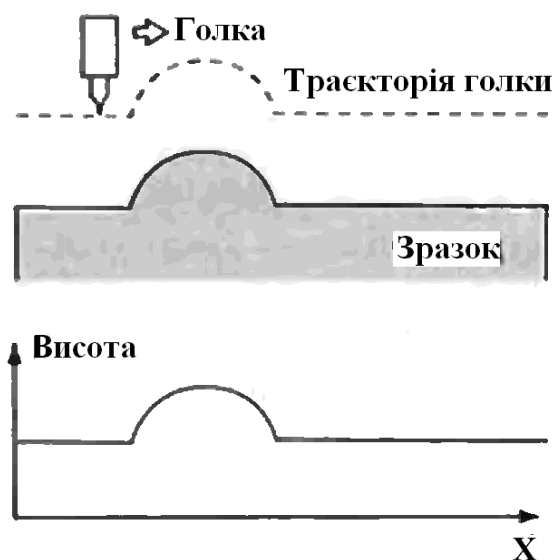
- режим постійного струму (constant-current mode). В цьому режимі параметри  $I$ ,  $V$  підтримують постійними, координати  $x$ ,  $y$  варіюються для сканування голкою досліджуваної ділянки поверхні, координата  $z$  в такому випадку вимірюється. Такий режим роботи називають ще топографічним режимом [30,43].

- режим постійної висоти (constant-height mode). В цьому режимі координата  $z$ , а також  $V$  підтримують постійними,  $x$ ,  $y$  змінюються під час сканування,  $I$  є вимірюваною величиною. Іноді зображення, отримані в цьому режимі, називають струмовими (current imaging). Цей режим

називають також струмовим режимом [30,42], як і струмові зображення.

– режим спектроскопії (scanning tunneling spectroscopy, STS). В цьому режимі варіюється  $V$ .

У режимі постійного струму (топографічному режимі) коефіцієнт зворотного зв'язку, який контролює відстань зонд-поверхня, великий. Зонд



**Рис. 7.8** Схема роботи СТМ в режимі постійного струму

під час сканування переміщується в перпендикулярному до поверхні напрямку чи вздовж неї відповідно до зміни електронної щільності поверхні досліджуваного зразка. Для цього тунельний струм залишається постійним протягом всього процесу сканування. Зонд здійснює растрове сканування, а вимір напруги на  $z$ -електроді п'єзоелемента в колі зворотного зв'язку (повторює рельєф поверхні

зразка) потрапляє в пам'ять комп'ютера у вигляді функції  $z = f(x, y)$ . Потім отримана функція  $z = f(x, y)$  будується засобами комп'ютерної графіки таким чином, що зміна координат зонда в трьох напрямках під час сканування створює тривимірну картину розподілу електронної щільності поверхні зразка (рис.7.8).

Необхідно мати на увазі, що СТМ-зображення поверхні в топографічному режимі не завжди відображає реальне розташування атомів, що пов'язано з полярністю прикладеної між зондом і зразком напруги, тому що тунелювання проходить або з заповнених електронних станів зонда в вільні стану зразка, або з заповнених станів зразка в вільні стані зонда. Топографічна картина відображає не реальну морфологію поверхні, а розпо-

діл вільних або заповнених електронних станів [46]. Тільки тоді, коли щільність вільних і заповнених станів поверхні зразка і зонда однакові, можна говорити, що СТМ-зображення представляє справжню топографічну картину.

У цьому режимі можна працювати з неплоскими поверхнями і визначати висоту рельєфу по  $V = f(z)$ .

У режимі постійної висоти (струмовому режимі) зворотний зв'язок відключають, сканування відбувається без зміни положення зонда в перпендикулярному до поверхні напрямку, тобто  $z = \text{const}$ . Зонд переміщується над поверхнею на відстані декількох ангстрем, а зміну тунельного струму реєструють як СТМ-зображення. В даному способі реалізуються дуже високі швидкості сканування і висока частота отримання СТМ-зображення, що дозволяє вести спостереження за змінами на поверхні практично в режимі реального часу. В результаті отримують струмове зображення поверхні. Треба також мати на увазі, що таке зображення буде значно залежати від прикладеної між зондом і зразком напруги. Недолік режиму полягає в тому, що можна працювати тільки з відносно плоскими поверхнями, складно визначати висоти рельєфу. Схематично робота в струмовому режимі показана на рис. 7.9.

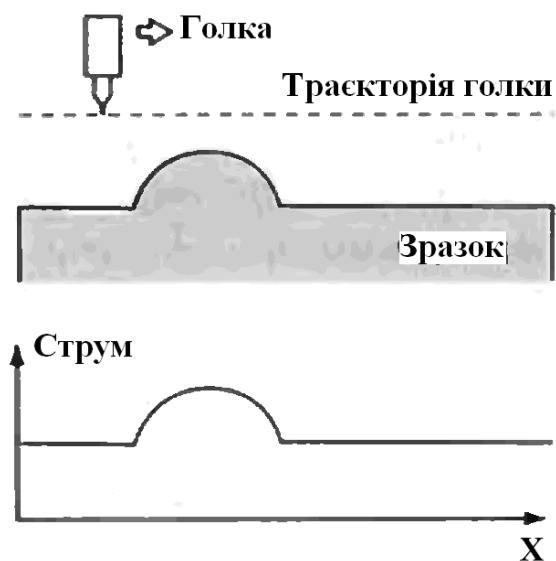


Рис. 7.9 Схеми роботи СТМ в режимі постійної висоти

**Режим спектроскопії** полягає в тому, що в кожній з точок вимірюють залежності  $I(V)$ , тобто локальну вольт-амперну характеристику (ВАХ). Із різними напругами отримують

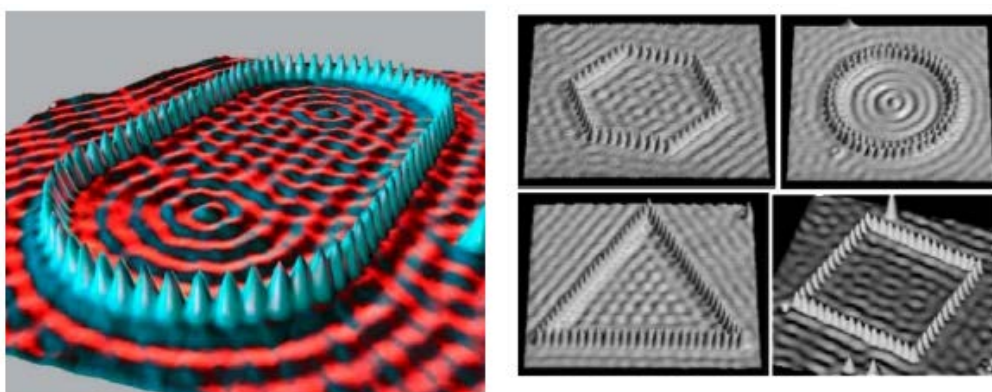
цілий набір струмових зображень поверхні. Це дозволяє судити щодо локальних щільностей станів в енергетичному спектрі електронів. Характерні напруги на тунельному контакті становлять близько 0.1 – 1.0 В, а для тунельних струмів на рівні 0.1 – 1 мА опір тунельного контакту  $10^8 - 10^{10}$  Ом. Характер ВАХ визначається властивостями невеликої області зразка тунельного контакту. Вираз для тунельного струму для дискретного електронного спектра отримано в роботах [30, 43]. В роботі [30], спираючись на роботу [47], пропонують диференціювати раніше отриманий вираз для  $I(V)$  (7.11) і використовувати диференціальну ВАХ. Така диференціальна вольт-амперна характеристика (тунельна провідність) пропорційна щільності електронних станів в зразку, а зміна напруги приводить до «сканування» щільності станів зразка. Залежно від знака напруги аналізуються або заповнені, або порожні стани. Такий підхід не завжди узгоджується з експериментом [30]. Тому вимір диференціальних тунельних спектрів дозволяє отримати якісну інформацію про щільність електронних станів в різних точках одного зразка. Кількісне порівняння диференціальних тунельних спектрів в різних точках з різною щільністю має ускладнення.

Одним з додатків сканувальної тунельної спектроскопії (СТС) є дослідження неоднорідності електричних властивостей зразків складного складу. Аналіз морфології поверхні і ВАХ в різних точках дозволяє зробити висновки щодо розподілу різних фаз на поверхні композитних структур, досліджувати кореляцію між технологічними параметрами їх отримання і електронними властивостями. Можна також дослідити розподіл фаз в неоднорідних зразках [43].

Слід особливо відзначити метод «атомної збірки» в СТМ-мікроскопії [2]. Ідея була висловлена Р. Фейнманом у 1966 р.: щоб зібрати потрібну наноструктуру, необхідно просто помістити потрібний атом в потрібне місце. Приклад такої СТМ-маніпуляції показаний на рис. 7.10, де атоми залі-

за розміщуються на поверхні Cu (111), утворюючи квантові заони (corrals), які називають квантовими коралами.

Сутність даних систем полягає в тому, що за допомогою СТМ-голки спрямовано розміщуються атоми заліза на поверхні міді (111) у вигляді замкнутого кола, овалу, квадрата, багатокутника та ін. Оскільки СМТ «бачить» не атоми, а електронну щільність на атомах і між ними, на отриманих зображеннях (див. рис. 7.10) виразно проявляються хвилі зарядової щільності і позиції локалізації електронів усередині квантових загонів. Квантовий загін діє як двовимірна яма для електронної поверхні. Родоначалником методу квантової збірки за допомогою СТМ-голки є корпорація ІВМ, де така збірка була здійснена вперше.

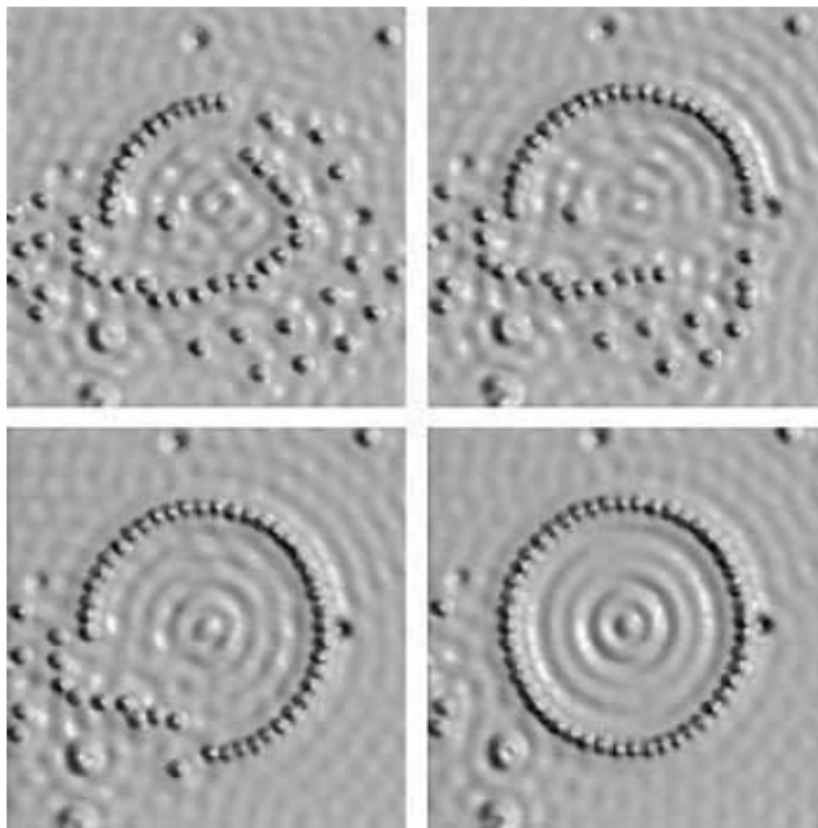


**Рис. 7.10 Квантовий загін: атоми заліза на поверхні Cu (111)**

Існує ряд методик «атомної збірки» на поверхні за допомогою СТМ-голки. Використовуючи міжатомні сили між «останнім» атомом голки і атомом на поверхні, а також електростатичні сили, що діють з боку голки на поверхню або струми високої щільності, можна чіпляти атоми до голки, переміщати їх по поверхні в потрібне місце, видаляти непотрібне, осаджувати додаткові атоми з голки. Детальніше про це викладено в [48]. Це було продемонстровано на початку 1990 р. групою Д. Ейглер (США). На рис. 7.11 показано формування квантового загону (колом радіуса 7.1 нм з 48 атомів Fe на поверхні Cu) [48], яке зажадало багатогодинної кропіткої ро-

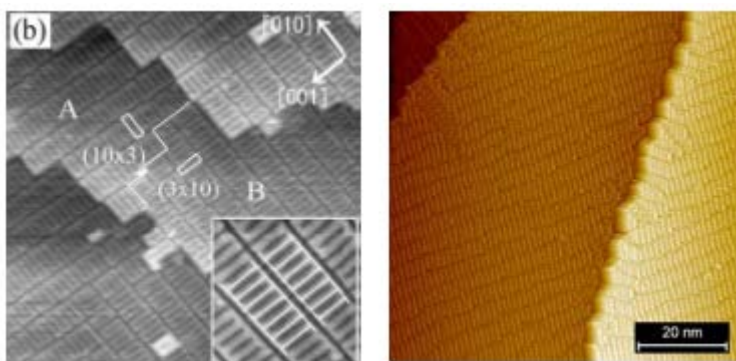


боти оператора, і поки що не придатне в промисловій практиці для виробництва інтегральних схем.



**Рис. 7.11** Ілюстрація процесу формування «квантового загону» з 48 атомів Fe на поверхні Cu (111)

У зв'язку з цим створився напрям формування наноструктур, альтернативний вище викладеного – самоорганізація. Принцип самоорганізації полягає в тому, щоб система сама прагнула спонтанно утворити наноструктури в досить великій кількості. На рис. 7.12 показаний приклад самоорганізації. На межі монокристалу NbO (100) (рис. 7.12, ліворуч) формується впорядкована структура NbO сегрегацією кисню з об'єму кристала з температурою відпалу у вакуумі. На іншій грані Nb (110) (рис. 7.12, праворуч) також формуються лінійчаті NbO-структури, але з іншою формою і періодичністю. Отже, вибираючи відповідні підложки і режими обробки (температура, тиск газу та ін.), можна формувати ті чи інші структури на поверхні. Для атестації СТМ-мікроскопів використовують ряд еталонних матері-



**Рис. 7.12** Приклади самоорганізації впорядкованих структур NbO на поверхнях граней

алів, якісні поверхні яких можна отримати досить просто. Для цих цілей застосовують піролітичний графіт (ВОПТ), Si (111), MoS<sub>2</sub>, TiS<sub>2</sub> та ін. [2].

### 7.1.4 Можливості методу

Метод СТМ завдяки своїм унікальним можливостям після свого винаходу отримав бурхливий розвиток, породивши цілу групу методів СЗМ. Унікальність методу полягає в наступному:

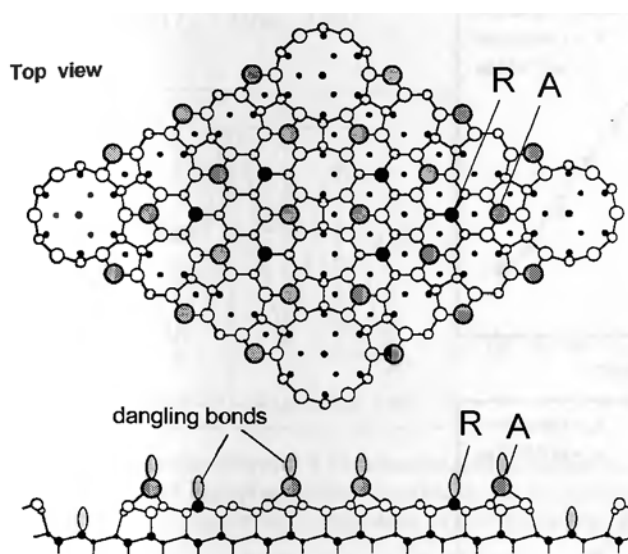
- 1) просторова роздільна здатність в площині поверхні становить, в перпендикулярному напрямку  $\sim 0.1 \text{ \AA}$ ;
- 2) можливість проведення досліджень не тільки для надвисокого вакууму (НВВ), але і в атмосфері, і рідині;
- 3) отримання інформації про профіль поверхні, її шорсткості, твердості, намагніченості, локальної роботи виходу, щільності електронних станів з атомним розділенням;
- 4) можливість роботи в широкому діапазоні температур від 4 до 1000 К;
- 5) можливість створення комбінованих дослідних комплексів (наприклад, РЕМ-СТМ);
- 6) широкий набір зразків (провідні, непровідні, магнітні, біологічні).

Методи СЗМ знайшли широке застосування в різних областях науки і техніки: фізиці, хімії поверхні на атомному рівні (адсорбція плівок, нанокаталіз, дефекти поверхні), нанотехнології, біологія та медицина (дос-

лідження вірусів, ДНК). Метод СТМ не є методом, який можна використувати для повного кристалографічного опису структури поверхні. Він безпосередньо дозволяє побачити розміщення атомів в елементарній комірці. Він не може визначити відстань між верхнім шаром атомів і нижнім шаром. Точність визначення відстані в межах одного шару на порядок нижче методу ДПЕ. Його не можна використовувати для ідентифікації типу атомів. Однак цінність СТМ полягає в тому, що вона дає пряму картину розташування поверхневих атомів і дозволяє більш усвідомлено моделювати поверхневу структуру, доповнюючи дифракційні методи [1].

Сучасні прилади СТМ умовно ділять на працюючі в атмосфері повітря і в умовах надвисокого вакууму (НВВ, краще, ніж  $10^{-8}$  Па). Слід зазначити таких виробників СТМ: Omicron (Німеччина), Specs (Німеччина), Vacuum Generators (Великобританія), CreaTec Fischer (Німеччина), Nanonics (США), НТ-МДТ (Росія), Протон-МИЕТ, Сигма-Скан (Росія) та багато інших.

На сьогодні є кілька літературних посилань, присвячених використанню СТМ в дослідженні поверхні і наноструктур, зокрема [45]. Описано застосування СТМ для дослідження атомарно чистих поверхонь Si (100), Si (111). Вивчена структура поверхневої фази



**Рис. 7.13 На поверхні Si (111) 7x7 адсорбуються атоми Н в А-положеннях і R-положеннях**

Si(100)  $4 \times 3$  – In. Встановлено, що елементарна комірка  $4 \times 3$  – In містить 7 атомів індію. Вивчена міграція атомів водню Н на поверхні Si(111)  $7 \times 7$

[45, 49]. Встановлено, що для температури близько 280 С адсорбовані атоми Н ( $\sim 0.01$  мг) здійснюють стрибки з одного адсорбованого положення в інше, зокрема, атоми Н вважають за краще знаходитися в R-положеннях, енергія яких на 0.2 еВ нижче, ніж А-положення (рис. 7.13). Вивчення динаміки пересkokів показало, що атоми Н перескакують з одного R-положення в інше R-положення, використовуючи А-положення як проміжне.

Авторами [30] розглянуто СТМ зображення поверхні Si (111) з моношаром адсорбованих атомів алюмінію, що утворюють структуру поверхні  $\text{Si}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{Al}$ . Там же описані дослідження методом СТС локалізованих електронних станів на поверхневих дефектах графіту, сформованих травленням поверхні іонами водню. Демонструються отримані з атомним розділенням СТМ-зображення нанокластерів Au, сформованих на поверхні високоорієнтованого піролітичного графіту методом імпульсного лазерного охолодження.

Найчастіше методи ДПЕ і СТМ доповнюють один одного. У роботі [36] методом ДПЕ і СТМ досліджували зміну морфології поверхні рекристалізованої фольги W під дією одновісного розтягу в надвисокому вакуумі. Аналіз топограм різних областей бічної поверхні розірваного зразка методом СТМ дозволив пов'язати зміну атомної структури поверхневих шарів зі зміною її рельєфу під час механічного впливу. В роботі [50] представлені результати дослідження процесів структурування поверхні  $\text{GaAs}(001) - 4 \times 2 / c(8 \times 2)$  для адсорбції молекулярного йоду. Методом ДПЕ досліджували процес адсорбції йоду на поверхні  $\text{GaAs}(001) - 4 \times 2$ . Метод СТМ підтвердив отримані ДПЕ результати. Встановлена узагальнена схема структурних перетворень поверхні. Авторами [51] показана можливість

дослідження реконструйованої поверхні  $7 \times 7$ –Si(111) і моноатомних ступенів на цій поверхні як еталонних об'єктів для калібрування СТМ. В оглядовій роботі [52] одним з основних фізичних методів дослідження наноматеріалів називають СТМ, крім ПЕМ, СЕМ і оже-електронної спектроскопії та ін. фізичних методів, розглянутих вище. Приклади використання СТМ для дослідження наноструктур наведені в [42].

Наведена література застосування методу СТМ в різних галузях науки і техніки – це лише невелика частина величезного числа публікацій, присвячених цим методам. Завдяки своїм унікальним можливостям метод бурхливо розвивається і знаходить все нові і нові застосування. Для методу СТМ можна вважати присутність таких перспектив [2]:

- проведення експериментів при низьких температурах, зокрема, при температурах твердого гелію;
- розвиток програмного забезпечення для атомної збірки на досліджуваних поверхнях;
- застосування нових матеріалів для зондів;
- розробка приладів и обладнання для підготовки поверхні та дослідження росту поверхневих структур;
- розвиток багатозондової СТМ-мікроскопії.
- створення пристроїв зі надщільним записом інформації методами СТМ-атомної збірки.

Перевага методу СТМ полягає в тому, що він має можливість надати пряму інформацію щодо розміщення поверхневих атомів, що допомагає безпосередньо створювати моделі будови поверхонь різноманітних речовин без застосування складних експериментів, пов'язаних з розсіюванням електронів різних енергій [1]. Тому цій метод являється потужним доповненням до існуючих сучасних дифракційних методів дослідження. Крім СТМ існує ще ряд його різновидів, які будуть розглянуті далі.

## **7.2 Атомно-силова мікроскопія**

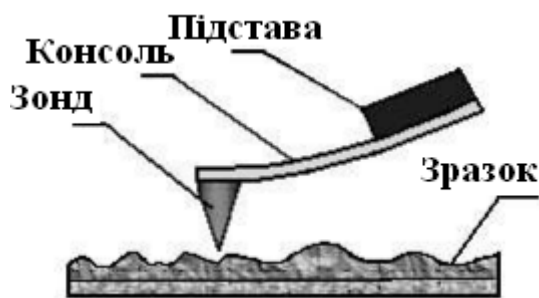
Атомно-силова мікроскопія (АСМ, Atomic Force Microscopy, AFM), атомно-силовий мікроскоп був винайдений Р. Биннигом, К. Куэйтом і Кр. Гербером в 1986 р. Одним з авторів цього мікроскопа є Р. Биннинг, автор сканувального тунельного мікроскопа, робота і можливості якого розглянуті вище. В основі роботи АСМ лежить силова взаємодія між зондом і поверхнею зразка. Реєстрація цієї взаємодії здійснюється спеціальним зондовим датчиком. Реєструють сили взаємодії кінчика зонда з досліджуваною поверхнею. Зонд розташований на кінці консольної балки – кантилевера з певною жорсткістю, і здатний згинатися під дією різних молекулярних сил, що виникають між досліджуваною поверхнею і кінцем зонду. Величина пружної деформації консолі залежить від рельєфу зразка. На відміну від методу СТМ, в якому реєструють тунельний струм і де зонд не контактує з поверхнею зразка, в методі АСМ зонд переміщується безпосередньо по поверхні досліджуваної проби. В силу цього метод АСМ дозволяє дослідити морфологію як провідних, так і непровідних матеріалів: діелектриків, біоматеріалів та інших об'єктів без суттєвого пошкодження об'єкта і трудомісткої підготовки його поверхні. Метод дозволяє визначати локальну атомну конфігурацію, магнітні, електричні, теплові, хімічні властивості поверхні.

### **7.2.1 Фізичні основи методу**

Робота атомно-силового мікроскопа заснована на реєстрації сил міжатомної взаємодії, які виникають в процесі сканування між атомами досліджуваної поверхні і атомами кантилевера. Зонд, зондовий датчик являє собою пружну консоль з гострим зондом на кінці. Сили, що діють на зонд під

час контакту з поверхнею, призводять до вигину консолі, консоль кантилевера відхиляється від положення рівноваги в ту чи іншу сторону в залежності від рельєфу. Величина цього відхилення реєструється системою детектування, яка посилає в систему керування сигнал, пропорційний величині відхилення. Схематичне зображення зондового датчика і кантилевера

показано на рис. 7.14.



**Рис. 7.14** Схематичне зображення зондового датчика АСМ

Як у будь-якій фізичній системі в разі контакту зонд - поверхня існують консервативні (пружні) та неконсервативні (дисипативні, непружні) взаємодії. Механічна енергія при наявності консервативних сил зберігається, при наявності дисипативних сил механічна

енергія трансформується в інші форми, наприклад, в тепло. До консервативних сил відносять всі фундаментальні взаємодії, зокрема, електромагнітні. При русі нанозонда поряд з консервативними силами (електростатичними, магнітостатичними, електродинамічними, силами міжатомних взаємодій) мають місце і дисипативні сили (без урахування дисипативних втрат, пов'язаних з внутрішнім тертям в кантилевері).

У зондовій мікроскопії розрізняють контактні, безконтактні, поверхневі та адгезійні сили [42]. До безконтактних відносять сили, не пов'язані з короткодійними міжконтактними міжатомними (силами притягання і відштовхування), які зазвичай називають хімічними. У безконтактних взаємодіях атоми зонда і зразка розташовані на відстанях, що перевищують характерні довжини хімічних зв'язків у твердих тілах (0.2 – 0.3 нм). Тому між окремими атомами зонда і зразка і між нейтральними немагнітними зондом і зразком реалізується режим далекодіяного притягання з переважанням ван-дер-ваальсових сил. У жорстких контактах частина атомів зонда

може заглиблюватися в поверхню, і тоді їх взаємодія з атомами зразка стає контактною, а характер взаємодії – відштовхувальним. Але для периферійних атомів зонда і зразка у жорсткому контакті взаємодія завжди є безконтактною і притягувальною.

Під терміном «поверхневі» йдеться про різні типи сил, що діють в зоні контакту, як притягувальні, так і відштовхувальні. Сюди включають капілярні сили, що з’являються на поверхнях рідких прошарків. Адгезійними вважають сили, що виникають під час відриву зонда від поверхні, утримуючої його в контакті, тобто адгезійні сили теж відносять до поверхневих. Їх характерною рисою є наявність гістерезисних явищ: відрив зонда від зразка супроводжується утворенням контактної перемички, її витягуванням, розупорядкуванням із подальшим розривом.

Подробиці дії всіх описаних сил і їх аналітичні вирази наведені в [42]. Прийнято вважати, що найкращою апроксимацією всіх сил, що виникають між зондом і досліджуваним зразком, є сили Ван-дер-Ваальса [30, 42, 43, 53-55]. Енергію ван-дер-ваальсової взаємодії двох атомів найбільш часто апроксимують степеневим потенціалом Ленарда–Джонса у вигляді:

$$U_{LD} = U_0 \left[ -2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 + \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} \right]. \quad (7.12)$$

Перший доданок описує далекодійне притягання, пов’язане в основному з диполь-дипольною взаємодією атомів. Другий доданок враховує відштовхування атомів на малих відстанях. Параметр  $r_0$  – рівноважна відстань між атомами,  $U_0$  – значення енергії в мінімумі. Потенціал Ленарда–Джонса дозволяє оцінити силу взаємодії зонда із зразком [43]. Якісно залежність сили Ван-дер-Ваальса від міжатомної відстані показана на рис. 7.15. Коли зонд знаходиться на досить великій відстані від поверхні, кантилевер слабо притягається до зразка внаслідок взаємної поляризації. Зі зменшенням від-



станей взаємна поляризація, а, отже і притягання, зменшується, доки відстань не стане малою настільки, що електронні оболонки атомів зонда і поверхні починають відчувати електростатичне відштовхування. Сумарна сила перетворюється на нуль на відстані порядку довжини хімічного зв'язку, і на менших відстанях переважає відштовхування.

У загальному випадку сила взаємодії  $F(r)$  має як нормальну, так і дотичну (в площині зразка) складові. Реальна взаємодія зонда із зразком має більш складний характер. Але основні риси даної взаємодії зберігаються: зонд притягається з боку атомів поверхні на великих відстанях і відштовхується на малих відстанях.

Залежно від властивостей зразка характерні величини сили міжатомної взаємодії становлять близько  $10^{-6} - 10^{-11}$  н [30]. За даними роботи [42] для зразків з модулем пружності  $10^8 - 10^{12}$  Па, тиск в контакті коливається від 24 до 0.07 ГПа. Для кремнієвого кантилевера з модулем пружності  $E = 150$  ГПа і радіусом контакту 10 нм тиск в контакті з матеріалами з модулем пружності від 0.65 ГПа (кварцове скло) до 1000 ГПа (алмаз) зі збільшенням області контакту від 0.64 до 8.0 нм змінюється в межах від 0.11 до 8.4 ГПа (для величини зближувальної сили 5-50 Нн). Для реєстрації таких малих взаємодій зонд мікроскопа закріплюється на кантилевері, постійна пружності якого повинна бути  $\sim 10$  н/м. Діапазони відстаней від зонда до поверхні, які застосовують для отримання зображення у СТМ, визначають режими роботи мікроскопа.



Рис. 7.15 Якісна залежність сили Вандер-дер-Ваальса від відстані

## 7.2.2 Апаратура для проведення експериментів

Основними елементами мікроскопа є зонд, система реєстрації відхилення зонда, п'єзосканер, система зворотного зв'язку.

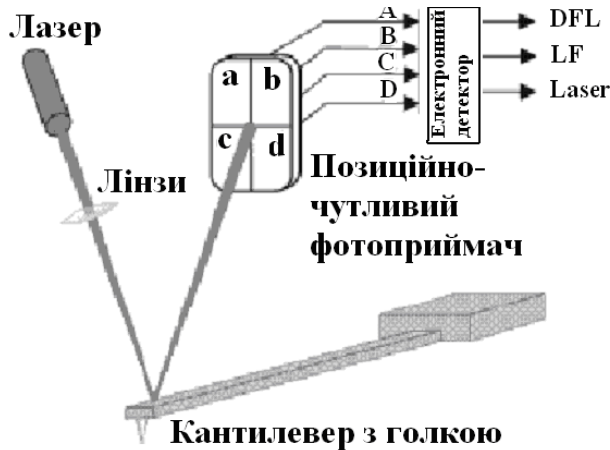


Рис. 7.16 Оптична схема реєстрації сигналів кантилевера

Для цього використовують оптичні методи [42, 43]. Існує близько десятка методів високоточної реєстрації сил взаємодії кантилевера з поверхнею. Серед реєстрованих параметрів – мінімальне значення сили або градієнта сили. Найбільш простим і поширеним є метод реєстрації відхилення сфокусованого променя напівпровідникового лазера, відбитого від кінчика кантилевера з кутовою роздільною здатністю менш  $0.1''$ , що відповідає  $0.03$  нм в одиницях вертикального розділення. Така реєструюча система показана на рис. 7.16. Джерелом випромінювання є лазер з довжиною хвилі  $670$  нм, приймачем випромінювання є чотирисекційний фотодіод. Поверхня кантилевера являється дзеркальною. Відхилення кантилевера

Розглянемо вимірювальну головку приладу, яка виконує функцію первинного перетворювача. Вимірювальна головка містить тримач зонда і оптичну систему реєстрації його відхилень. Отримання зображення в АСМ пов'язано з реєстрацією малих вигинів пружної консолі зондового

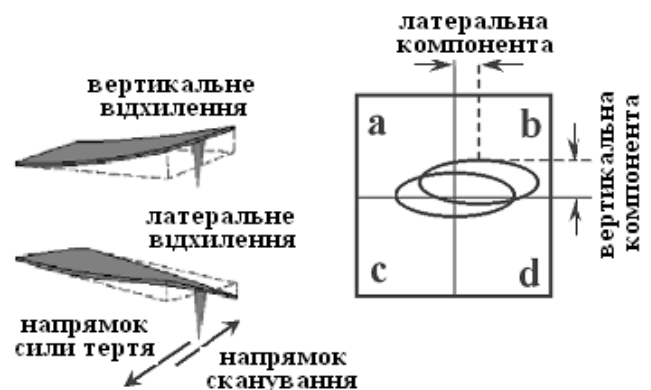


Рис. 7.17 Схема зміщення лазерної плями при відхиленні кантилевера

викликає переміщення лазерної плями фотодіода щодо сегментів фотодіода (a, b, c, d) (див. рис. 7.17). Це викликає зміну електричних сигналів від цих елементів. Сигнали обробляються і фіксують зміну орієнтації кантилевера з голкою. З виходу реєструючої системи надходять три сигнали:

– DEL – сигнал, пропорційний відхиленню кантилевера в вертикальному напрямку:  $DEL = (A + B) - (C + D)$ ;

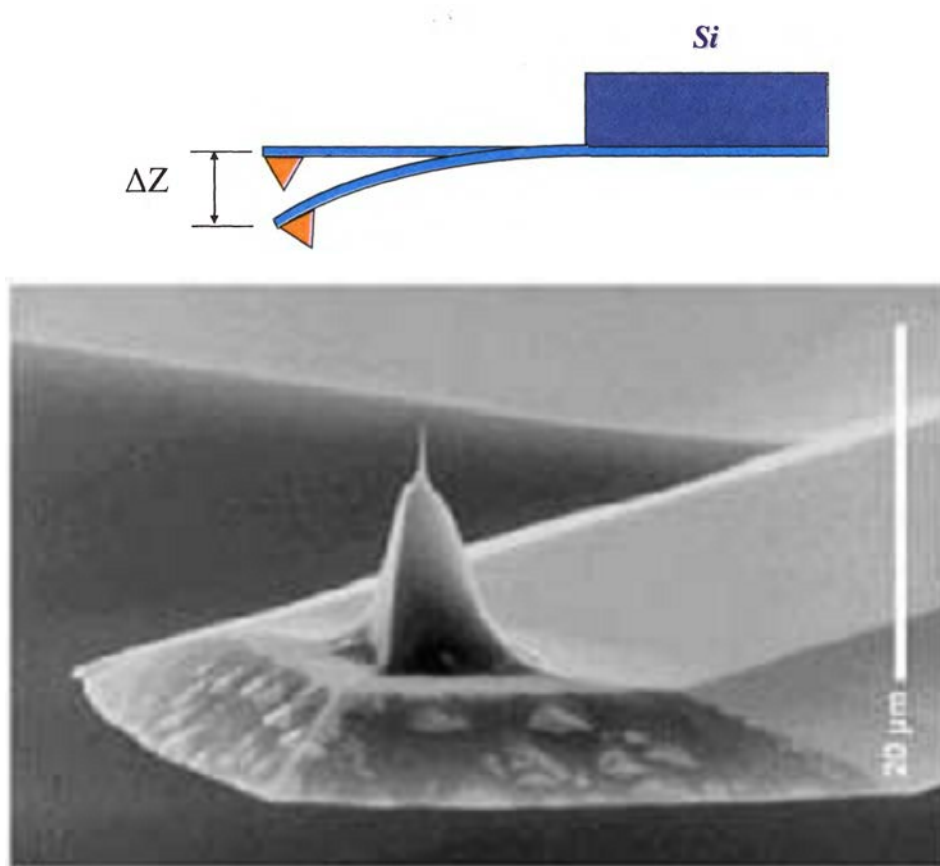
– LF – сигнал, пропорційний бічним відхиленням променя, який дозволяє вимірювати крутильну деформацію кантилевера:  $LF = (A + C) - (B + D)$ ;

– LASER – сигнал, пропорційний інтенсивності світла, відбитого від кантилевера:  $LASER = A + B + C + D$ .

Поряд з оптичними датчиками для реєстрації сигналу взаємодії зонд-зразок можливе застосування тензорезистивних консолей – тензолеверів [42]. Величина деформації вигину консолі під дією нормальної складової сил тяжіння або відштовхування, і величина деформації кручення під дією дотичних складових сил взаємодії зміщує відбитий пучок лазера з центру фотодіода і створює різницю струму, яка пропорційна величині вигину консолі. Розрахувавши цей вигин і знаючи жорсткість консолі, можна визначити сили, що діють між зондом і поверхнею, а також висоту рельєфу (z-координату) в точці контакту.

Сканування поверхні здійснюють п'єзосканером, який рухає зразок щодо зонда, змінюючи координати (x, y). Під час взаємодії з поверхнею відбувається зміна механічного стану зонда. У процесі сканування відхилення кантилевера від початкового встановленого значення вимірює реєструвальна система. Сигнал надходить в систему зворотного зв'язку, яка керує положенням п'єзосканера на осі z. Результатом роботи АСМ є встановлення відповідності між кожною парою координат з множини  $\{X_i, Y_i\}$  і деяким

числовим значенням або рядом значень, що характеризує розглянутий параметр поверхні.



**Рис. 7.18** Схематичне зображення зондового датчика (вгорі) і електронномікроскопічне зображення зондового сенсора

Для роботи в АСМ застосовують кантилевери прямокутної і трикутної форми. На кінцях балки розташоване вістря пірамідальної форми, а інший кінець жорстко закріплений на масивній основі. Радіус заокруглення сучасних АСМ-зондів становить 1-50 нм, кут при вершині зонда –  $10^\circ - 20^\circ$ , силу взаємодії зонда з поверхнею можна оцінити за співвідношенням:

$$F = k\Delta Z,$$

де  $k$  – жорсткість кантилевера,  $\Delta Z$  – величина його вигину. Можливості мікроскопа залежать від геометричних параметрів вістря: відносини діаметра підстави до висоти, і радіус заокруглення. Значення жорсткості  $k$  зазвичай знаходиться в межах 0.01-100 н/м. Матеріали, з яких виготовляють

кантилевери – це кремній і нітрид кремнію. Кантилевери різних типів і їх характеристики наведені в роботах [42, 43, 53]. Схема кантилевера і його електронний знімок показані на рис. 7.18.

Сканер АСМ забезпечує два незалежних руху зразка щодо кантилевера: уздовж поверхні в площині ( $x$ ,  $y$ ) і перпендикулярному напрямку по осі  $z$ . Сканери виготовляють з п'єзоелектричних матеріалів (цирконат-титанат свинцю), і вони аналогічні тим, які використовують в СТМ. Сканери з п'єзокераміки мають цілу низку недоліків, які можуть призвести до помітних спотворень горизонтальних і вертикальних розмірів об'єкта дослідження, а саме: нелінійність деформації з прикладеною напругою; наявність гістерезису – неоднозначна залежність подовження від напрямку зміни напруги; повзучість – повільний дрейф в напрямку останніх попередніх переміщень; температурний дрейф – випадкові зміни температури можуть призвести до зміни розмірів елементів конструкції і зміщення зонда і зразка [42].

Метрологічні характеристики роботи АСМ значно покращує використання датчиків переміщення сканера. Широко використовують ємнісні датчики. Це дозволяє компенсувати нелінійність переміщення сканера.

В роботі АСМ широко використовують принцип зворотного зв'язку (ЗЗ), існує кілька методик на основі цього принципу. У типовому АСМ зворотний зв'язок включає в себе підсилювач, частотний фільтр, інтегратор і диференціатор. На вхід ЗЗ подають сигнал, пропорційний силі взаємодії зразка і зонда (сигнал з фотоприймача). Цей сигнал порівнюється з сигналом, що задається оператором приладу. Потім з виходу ЗЗ сигнал подаються на вхід системи керування становищем зразка, і підтримує цей сигнал на постійному рівні поблизу заданого режиму. Як наслідок, це фіксує взаємодію кантилевера і зразка на певному рівні [42]. Існує оптимальний набір параметрів роботи електронних схем для кожної системи зонд-зразок, який забезпечує максимальну точність і достовірність роботи ЗЗ.

### **7.2.3 Режими роботи мікроскопа**

Методи отримання інформації щодо рельєфу і властивості поверхні з використанням АСМ можна умовно розбити на дві великі групи: контактні квазістатичні і безконтактні коливальні [43]. Режим роботи визначаються відстанню від зонда до поверхні. Розрізняють також напівконтактний режим роботи [30, 42].

За способом зондування вимірювальні методики можна розділити на чотири групи: спектроскопія, однопрохідне сканування, багатопрохідне сканування, літографія.

Режим спектроскопії дозволяє отримати залежність різних сигналів від відстані між зондом і зразком.

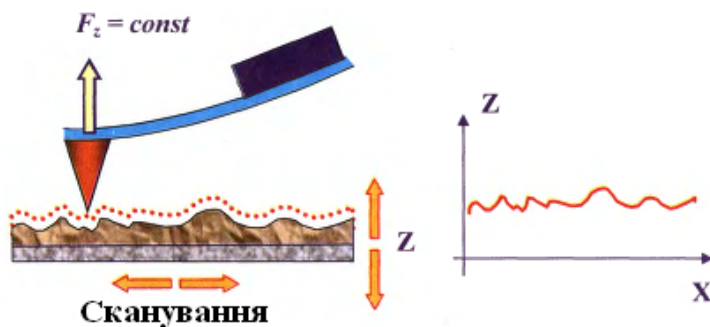
У однопрохідному режимі сканування зображення топографії або будь-якої іншої величини отримують в результаті построкового сканування поверхні для заданих умов сканування.

У багатопрохідному режимі сканування кожного рядка проводиться кілька разів: в двупрохідному – два рази, в трипрохідному – три рази і т.п.

#### **7.2.3.1 Контактний режим роботи**

У контактному режимі кантилевер послідовно дотикається вістрям поверхні зразка, і робота ведеться в режимі дії сил відштовхування. Для роботи в цьому режимі коефіцієнт пружності кантилевера повинен бути не більше коефіцієнта пружності міжатомних зв'язків на поверхні зразка. Взаємодія відштовхування між зондом і зразком змушує кантилевер згинатися і повторювати топографію поверхні. Зображення поверхні може бути отримано в цьому випадку в одному з двох режимів: режим постійної висоти і режим постійної сили. Ці режими є аналогами топографічного і то-

кового режиму СТМ. Для сканування в режимі  $F_z = \text{const}$  система ЗЗ підтримує постійну величину вигину кантилевера, а отже, і силу взаємодії зонда із зразком. Під  $F_z$  розуміють сумарну силу, що діє на зонд. Топографічне зображення будується на основі вертикальних переміщень сканера. Схематично цей режим роботи показаний на рис. 7.19. Цей метод сканування кращий в більшості випадків, хоча швидкість сканування в цьому випадку обмежена швидкістю реакції системи зворотного зв'язку.



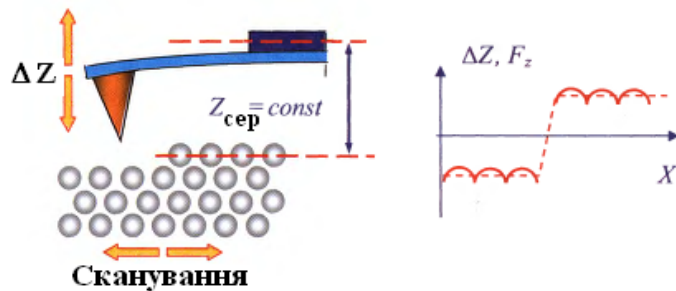
**Рис. 7.19** Схема роботи режиму постійній силі взаємодії зонда і зразка

У методі постійної висоти підставку кантилевера в ході сканування підтримують на постійній висоті над поверхнею зразка, див. рис. 7.20. В цьому випадку в кожній

точці реєструють вигин консолі, пропорційний силі, що діє на зонд з боку поверхні. Відхилення зонда з консоллю відображає рельєф поверхні зразків. Сканування в цьому режимі проводять з відключеним ЗЗ. Перевагою цього режиму є висока швидкість сканування. Недолік режиму – неможливість досліджувати зразок з великою зміною рельєфу. В цьому режимі можливе спостереження в реальному часі змін поверхні під дією швидких процесів. У цьому режимі можна вивчати особливості локальної силової взаємодії зонда з поверхнею і на основі результатів досліджень зробити висновки щодо властивості поверхні зразків. Для цього знімають криві підведення зонда до поверхні і криві відведення. Це розглядають, як залежність величини вигину кантилевера  $\Delta Z$  (тобто сили взаємодії зонда з поверхнею) від координати  $z$  при зближенні зондового датчика і зразка. Аналогічні вимірювання проводять при видаленні зонда від поверхні. За видом

залежності  $\Delta Z = f(z)$  можна зробити висновки щодо характеру взаємодії зонда з поверхнею, досліджувати локальну жорсткість в різних точках зразка, вивчити розподіл сил адгезії на поверхні зразка [42, 43, 55].

Роздільна здатність в контактному режимі по нормалі  $\Delta Z$  – це мінімальна зміна  $z$ -координати під час сканування, що детектується на рівні шумів. Роздільна здатність істотно залежить від параметрів сканування і в'язкопружних властивостей досліджуваного зразка. Зазвичай межа розділення по нормалі складає декілька десятих доль ангстрема. Автори [42] пов'язують межу розділення в площині з межею розділення  $\Delta Z$  по нормалі, моделюючи рельєф поверхні і радіус зонда.



**Рис. 7.20** Схема роботи режиму постійної відстані між зондом і зразком

Недоліками контактного режиму є:

- можливість руйнування м'яких зразків (полімерів, біопроб та ін.);
- зниження розділення при наявності значних капілярних сил, обумовлених наявністю адсорбованих шарів рідини;
- спотворення картини наявністю бічних сил;
- наявність ефекту розширення профілю і ефекту заниження висоти.

### 7.2.3.2 Безконтактний режим роботи

Для дослідження м'яких матеріалів застосовують коливальні методики роботи АСМ, засновані на реєстрації параметрів взаємодії кантилевера, що коливається, з поверхнею. Це дозволяє зменшити механічний вплив зонда на поверхню таких проб в процесі сканування.



У безконтактному режимі кантилевер здійснює вимушені коливання з малою амплітудою близько 1 нм. Із наближенням зонда до поверхні на кантилевер починає діяти додаткова сила з боку зразка. В цьому режимі зонд знаходиться досить далеко від поверхні зразка в області дії сил тяжіння, тому що сили тяжіння слабкіші від відштовхувальних. Для їх детектування використовують модуляційні методики. Тому зонд коливається з частотою власних коливань кантилевера:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (7.13)$$

де  $m$  – ефективна маса кантилевера, що коливається.

Для зонда на відстані  $z_0$  від поверхні для його малих коливань можна записати [43]:

$$F_{FS} = F_{FS_0} + \frac{\partial F}{\partial z}(z_0) \cdot z(t). \quad (7.14)$$

Загальний підхід до вирішення цього завдання полягає в наступному. Якщо зонд здійснює гармонійні коливання з частотою  $\omega$  виду  $u = u_0 \cos(\omega t)$ , рівняння руху такої коливальної системи можна записати у вигляді:

$$m\ddot{z} = -k(z - u) - \gamma\dot{z} + F_0, \quad (7.15)$$

де  $\gamma\dot{z}$  враховує сили в'язкого тертя, а  $F_0$  – сторонні сили, в даному випадку, силу тяжіння та інші можливі постійні сили. Наявність постійної сили зводиться до зсуву положення рівноваги системи і не впливає на частоту, амплітуду і фазу коливань. Ввівши нову змінну у вигляді

$$z = z_0 + \frac{F_0}{k},$$

тобто, розглядаючи рівняння руху щодо нового стану рівноваги, рівняння коливань кантилевера зводиться до виду:

$$m\ddot{z} = \gamma\dot{z} + kz = ku_0 \cos(\omega t), \quad (7.16)$$

тобто, до рівняння вимушених коливань. Розділимо його на  $m$  і введемо

добротність системи  $Q = \frac{u_0 m}{\lambda}$ . Отримаємо:

$$\ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q} \dot{z} + \omega_0^2 z = \omega_0^2 u_0 \cos(\omega t). \quad (7.17)$$

У комплексному вигляді для комплексної величини  $\eta$  рівняння перепишеться так:

$$\ddot{\eta} + \frac{\omega_0}{Q} \dot{\eta} + \omega_0^2 \eta = \omega_0^2 u_0 e^{-i\omega t}. \quad (7.18)$$

Загальне рішення отриманого рівняння – це суперпозиція згасаючих з декрементом  $\delta = \frac{\omega_0}{2Q}$  і незгасаючих вимушених коливань з частотою  $\omega$ . Для сталого коливання в такій системі рішення шукають у вигляді:

$$\eta = a \times e^{-i\omega t}. \quad (7.19)$$

Підставивши цей вираз в рівняння (7.18), можна знайти вираз для комплексної амплітуди  $a$ , і потім модуль вимушених коливань  $A(\omega)$  і фазу  $\phi(\omega)$ :

$$A(\omega) = \frac{u_0 \omega_0^2}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \frac{\omega^2 \omega_0^2}{Q^2}}};$$

$$j(\omega) = \arctg \left( \frac{\omega \omega_0}{Q(\omega_0^2 - \omega^2)} \right). \quad (7.20)$$

Повертаючись до вихідного співвідношення (7.18), рівняння руху зонда при малій амплітуді коливань приймає вигляд [42]:

$$\ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q} \dot{z} + \omega_0^2 (z - z_0) = \Delta z \omega_0^2 \cos(\omega t). \quad (7.21)$$

Тут  $\omega$  – частота вимушуючих коливань,  $z_0$  – відстань зонд-зразок при нульовій амплітуді коливань,  $z$  – поточна відстань зонд-зразок,  $z = z(t)$  в момент часу  $t$ ,  $\Delta z$  – амплітуда вимушених коливань кантилевера,  $Q$  – добротність. З останнього рівняння видно, що вимушені коливання – суперпо-

зиція двох типів коливань: перехідного процесу і стаціонарних коливань.

Перехідний процес є загальним рішенням вихідного рівняння для  $\Delta z = 0$ . Ці коливання загасають з плином часу і інтересу не представляють. Стаціонарні коливання описують виразом:

$$z(t) = z_0 + A \cos(\omega t + \varphi), \quad (7.22)$$

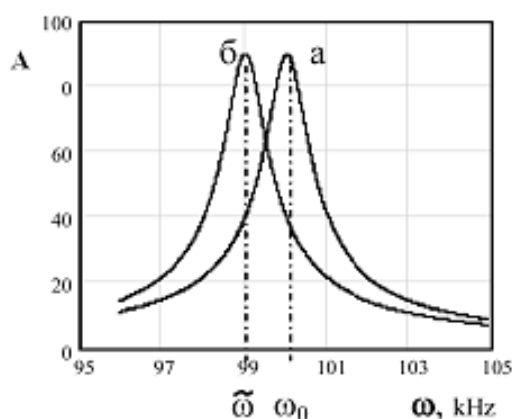
де амплітуда  $A$  стаціонарних коливань має вигляд:

$$A = \Delta z \frac{Q \omega_0^2}{\sqrt{\omega_0^2 \omega^2 + Q(\omega_0^2 + \omega^2)^2}}. \quad (7.23)$$

Зсув фаз коливань вільного кінця кантилевера щодо закріпленого описують виразом:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{Q} \cdot \frac{\omega \omega_0}{\omega_0^2 - \omega^2}.$$

Отже, наявність градієнта сили при наближенні зонда до поверхні зразка призводить до зміщення амплітудно-частотної характеристики (АЧХ) і фазочастотної характеристики (ФЧХ) коливань кантилевера вліво в порівнянні з вимірами далеко від поверхні, що показано на рис. 7.21. Резонансна



**Рис. 7.21** Залежність амплітуди  $A$  коливань зонда далеко від поверхні (а) і при наближенні до поверхні (б)

частота коливань кантилевера змінюється при зміні градієнта сили  $\frac{\partial F}{\partial z}$  відповідно до виразу:

$$\tilde{\omega} = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{1}{k} \frac{\partial F}{\partial z}}.$$

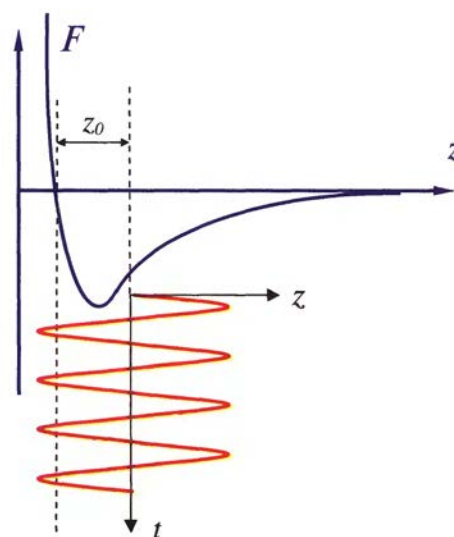
Частота вимушених коливань кантилевера підтримується рівною  $\omega_0$  у вільному стані. Якщо є наближення зонда до поверхні, зміна амплітуди реєструється

оптичною системою зміною освітленості. Типове значення частоти складає

приблизно  $\sim 100\text{-}400$  кГц, а амплітуди  $\sim 10$  Å. За допомогою кола ЗЗ амплітуду або частоту коливань кантилевера в процесі сканування підтримують постійною, і зонд буде переміщатися по лінії постійного градієнта діючої на нього сили. Це режим постійного градієнта. Це дозволяє отримати зображення поверхні з атомним розділенням [30].

### 7.2.3.3 Напівконтактний режим роботи

У напівконтактному режимі роботи сканування проводиться кантилевером, що здійснює коливання поблизу поверхні зразка. Особливість коливань така, що коливне вістря знаходиться настільки близько, що воно ніби легко «постукує» по зразку, контактуючи з ним у нижній частині свого відхилення від положення рівноваги. Цей режим називають режимом «обстукування» [55], або переривчасто-контактний [43] («intermittent contact» or «tapping mode»). Вимушені коливання кантилевера збуджуються поблизу резонансу з амплітудою 10-100 нм, зміна відстані зонда від поверхні проби при роботі в області відштовхування показано на рис.7.22.



**Рис. 7.22 Вибір робочої точки при напівконтактному режимі коливань**

Взаємодія кантилевера з поверхнею в напівконтактному режимі складається з ван-дер-ваальсівської взаємодії, до якого в момент торкання додається пружна сила (адгезійна, капілярна та ін. сили) з боку поверхні. Якщо позначити  $z_0$  відстань з поверхнею в положенні рівноваги кантилевера, а через  $F_{FS}(z)$  – комбіновану силу, то рів-

няння руху кантилевера можна записати у вигляді [43]:

$$\ddot{z} + \frac{\omega_0}{Q} \dot{z} + \omega_0^2 z - z_0 - u_0 \cos(\omega t) = \frac{\omega_0}{k} F_{FS} z,$$

де  $z = z(t)$  і відраховується від поверхні.

Теорія напівконтактного режиму значно складніша від теорії безконтактного, тому що в цьому випадку рівняння руху кантилевера нелінійне. Сила  $F_{FS}(z(t))$  не може бути розкладена в ряд за малим  $z$ . Але характерні особливості даного рівняння схожі з безконтактним – амплітуда і фаза коливань кантилевера залежать від ступеня взаємодії поверхні і зонда в нижній точці коливань. Взаємодія зонда з поверхнею призводить до зміни частоти і фази коливань. Для неоднорідної поверхні можна отримати «фазові» зображення поверхні зразка.

Зрушення по фазі між коливаннями вимушеного коливання вібратора і усталеними коливаннями кантилевера можна оцінити, якщо розглянути процес дисипації енергії при взаємодії зонда із зразком [42, 43], і отримати вираз для фазового зсуву. Робота електронної системи в напівконтактному режимі описана в [42].

Переваги вібраційних методів в порівнянні з контактними:

- зменшення сил взаємодії зонда і зразка, в тому числі бічних;
- можливість використання резонансних властивостей системи, що дозволяє істотно підвищити чутливість в порівнянні зі статичними режимами вимірювання;
- можливість реєструвати диференціальні характеристики, підтримуючи постійними середні величини.

Багатопрхідні методики, як правило, реалізуються на основі безконтактного режиму. Отже, саме такий режим є найбільш привабливим для дослідження, наприклад, біологічних речовин.

#### 7.2.4 Можливості методу

Гранична роздільна здатність АСМ трохи нижче, ніж у СТМ [56]. Методом АСМ, на відміну від СТМ можна вивчати не тільки провідні, але і непровідні об'єкти. Дослідження поверхні можуть проводитися на повітрі і навіть в розчинах. Навіть для вимірах на повітрі через конденсації атмосферної вологи між зондом і поверхнею формується водяне середовище, в якому кантилевер переміщається в процесі скануванні.

Основне завдання дослідження методами ЗСМ і зокрема, застосування АСМ для вивчення нанорозмірних об'єктів органічного та неорганічного походження – розробка методики таких вимірювань. Деякі методичні питання дослідження структури волокон тканин, модифікованих різними видами наноматеріалів (нанотрубками і наночастинками) обговорюються в [42]. Представлені також результати досліджень сучасної елементної бази електронної техніки, зокрема, методом АСМ досліджували перехід  $p - r - n$  у МОП – транзисторів.

У контактному режимі АСМ використання металізованого зонда дозволяє одночасно з морфологією поверхні вимірювати тунельний струм і, таким чином, опір розтікання. Ця методика використана в дослідженні впливу відпалу тонкоплівкових шарів  $\text{HfO}_2$  товщиною близько 3 нм на поверхні кремнію у НВВ на їх морфологію і електричні властивості [30].

Фізичні методи дослідження використовують у визначенні розміру, форми, а також атомної та електронної структури наноматеріалів. Детальне знання структури наночастинок важливо для розуміння їхніх фундаментальних властивостей і функціональних і технічних можливостей з метою технологічного застосування. Дослідження ведуть на різних рівнях складності, включаючи склад, структуру, мікроструктуру поверхонь. Для ви-

вчення поверхневих властивостей використовують в тому числі АСМ [57].

Наведені результати в тому числі АСМ-досліджень наноструктурованих металізованих плівок, використовуваних для терапії ракових захворювань [58]. Опромінені металізовані лавсанові плівки з золотим покриттям досліджували на АСМ «Інтегра-Аура» компанії «НТ-МДТ» сканерами розміром  $5 \times 5$  і  $100 \times 100$  мкм. Отримано профілі поверхонь цих плівок. Запропоновано подальші дослідження на основі отриманих результатів.

Представлені результати дослідження металевих частинок паладію різними методиками АСМ [59]. Встановлено, що напівконтактний режим АСМ є кращим для дослідження частинок, отриманих в розчинах. Методом АСМ визначені розміри частинок паладію. Використовували сканувальний зондовий мікроскоп «Фемтоскан» на повітрі в нормальних умовах дослідження і кімнатній температурі. Застосовували контактні крем'яні кантилевери серії frc10 жорсткістю 11.5 н/м з частотою 255 кГц. Максимальна область сканування за  $x, y$  становила  $10 \times 10$  мкм<sup>2</sup>, за  $z$  – 1 мкм. Показана можливість застосування АСМ в дослідженні такого роду частинок.

Результати використання АСМ і сучасні спеціальні методи АСМ розглянуті в навчальному посібнику [60].

Застосування методу АСМ в електрохімії поверхні розглянуто в огляді [61]. Наведені результати, отримані в електрохімічних дослідженнях поверхні металевих електродів для процесів адсорбції і електрокристалізації. Вивчені адатомні шари, початкові стадії електроосадження металів. Методами АСМ досліджені ультратонкі плівки полісілоксанових блок-сополімерів та їх композитів з модифікованою добавкою фулерену  $C_{60}$  [62]. Незалежно від масової частки добавки в поверхневому рельєфі виявлена упорядкована структура з періодом близько 35 нм. Достовірні кількісні виміри проведені спеціально приготованим сферичним ідентором. АСМ

була використана для дослідження структурних і міцних властивостей ультра тонких плівок поліблочного сополімеру сходового фенілсілсеквіоксана (ЛФС) і полідиметилсилоксана (ПДМС). Метою роботи була розробка методики надійного кількісного підходу застосування АСМ для дослідження структури і параметрів міцності ультратонких полімерних плівок. Їх можна використовуватися як захисні покриття, а також в мембранній технології.

Наведені деякі результати використання АСМ в різних галузях науки і техніки демонструють універсальність цього методу і його широкі можливості. Метод є перспективним для дослідження широкого класу матеріалів і структур, починаючи від металів і напівпровідників і закінчуючи клітинами та іншими біологічними об'єктами.

### **7.2.5 Електросилова мікроскопія**

Розглянемо ще два режими роботи АСМ, в яких може бути отримана додаткова інформація про властивості досліджуваних об'єктів. Це режим магнітної мікроскопії і мікроскопії електричних сил.

У режимі електросилової мікроскопії або мікроскопії електростатичних сил (МЕС) для отримання інформації щодо властивості поверхні використовують електричну взаємодію між зондом і зразком. Цей режим включає в себе ємнісну мікроскопію і мікроскопію електричного потенціалу (Кельвін режим). В основі МЕС лежить дія електростатичних сил між кантилевером і зразком. В цьому режимі кантилевер знаходиться на деякій відстані від поверхні зразка. Для зонда, виготовленого із матеріалу з високою провідністю і зразка у вигляді тонкого діелектрика, або напівпровідника на провідній підкладці, подача між ними постійної і змінної напруг призводить до утворення потенціалу  $\phi(x, y)$ . Повна напруга між зондом і зразком запишеться у вигляді [43]:



$$u = u_0 + u_1 \sin \omega t - \varphi(x, y). \quad (7.24)$$

Така система має деяку електростатичну ємність  $C$ , і повна енергія її запишеться у вигляді

$$E = \frac{Cu^2}{2}.$$

Сила електричного взаємодії зонда і зразка

$$\mathbf{F} = -\mathbf{grad} E, \quad (7.25)$$

а її  $z$ -компонента

$$F_z = -\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{1}{2}u^2 \frac{\partial C}{\partial z}. \quad (7.26)$$

Тоді  $z$ -компоненту електричної сили, що діє на зонд з боку зразка можна представити таким чином:

$$F_z = -\left\{ \frac{1}{2} \left[ \left( u_0 - \varphi^2(x, y) + \frac{1}{2}u_1^2 \right) \right] + [u_0 - \varphi(x, y)]u_1 \sin \omega t - \frac{1}{4}u_1^2 \cos 2\omega t \right\} \times \frac{\partial C}{\partial z}.$$

Видно, що ця сила має три складові:

$$1 - \text{постійну складову } F_{z(\omega=0)} = -\left\{ \frac{1}{2} \left[ \left( u_0 - \varphi^2(x, y) \right) + \frac{1}{2}u_1^2 \right] \right\} \times \frac{\partial C}{\partial z};$$

$$2 - \text{складову за частотою } \omega : F_z(\omega) = -\left[ \left( u_0 - \varphi(x, y) \right) u_1 \sin \omega t \right] \times \frac{\partial C}{\partial z};$$

$$3 - \text{складову за частотою } 2\omega : F_{z(2\omega)} = \left\{ \frac{1}{4}u_1^2 \cos 2\omega t \right\} \times \frac{\partial C}{\partial z}.$$

Детектування амплітуди коливань кантилевера на частоті  $2\omega$  дозволяє досліджувати розподіл уздовж поверхні величини  $\frac{\partial C(x, y)}{\partial z}$  – це ємнісна

мікроскопія. Цим методом можна досліджувати локальні діелектричні властивості приповерхневих шарів зразків. Висока роздільна здатність у цій методиці забезпечується взаємодією зонда і поверхні. Можна навести таку оцінку відстані зонд – поверхня (або товщину плівки діелектрика на прові-

дній підкладці):

$$h < 10 \text{ нм.}$$

Оскільки величина  $\frac{\partial C}{\partial z}$  залежить від відстані зонд-зразок, для дослідження діелектричних властивостей застосовують двохпрохідну методику. Для першого проходу збуджуються коливання кантилевера на частоті, близькій до резонансної  $\omega_0$  і знімається АСМ зображення рельєфу поверхні в напівконтактному режимі. Потім зондовий датчик відводять на відстань  $z_0$ , подають змінну напругу з частотою  $\omega = \omega_0$  і виконують другий прохід. Датчик рухається над поверхнею по траєкторії, яка повторює рельєф зразка. Оскільки в процесі сканування  $z_0 = \text{const}$ , зміни амплітуди коливань кантилевера на частоті  $2\omega$  пов'язані зі зміною ємності системи зонд – зразок через зміни діелектричних властивостей зразка. Підсумкова ЕСМ нагадує двовимірну функцію  $C_z(x, y)$ , що характеризує локальні діелектричні властивості зразка. Схема роботи в режимі ЕСМ показана на рис. 7.23.

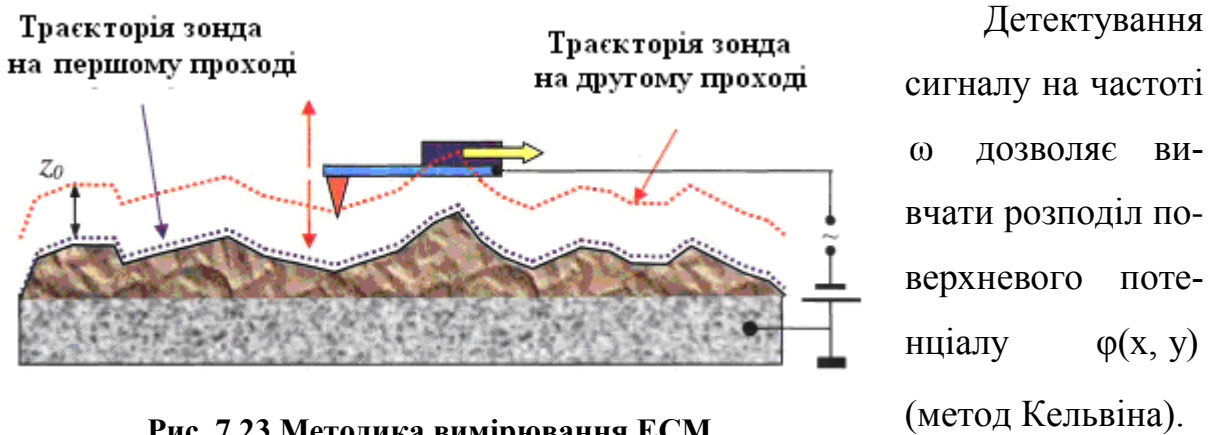


Рис. 7.23 Методика вимірювання ЕСМ

Для цього при скануванні зразка на другому проході в кожній точці виконують таку процедуру. Підбирають  $u_0$  так, щоб амплітуда коливань кантилевера на частоті  $\omega$  була рівною нулю. Це виконується тоді, коли  $u_0 = \phi(x, y)$  в кожній точці поверхні. Це здійснюється з використанням ЗЗ,

що управляє напругою. На другому проході на вхід 33 подають сигнал  $[u_0 - \varphi(x, y)]u_1 \frac{\partial C}{\partial z}$ . Отриманий масив вимірювань напруг можна розглядати як розподіл поверхневого потенціалу або роботи виходу електронів. Розглянута методика призначена для дослідження поверхні матеріалів, що мають області з різними поверхневими потенціалами. За її допомогою можна реєструвати розподіл зарядів на елементах поверхні, вимірювати і аналізувати неоднорідні заряджені області, визначати роботу виходу електронів та інші характеристики досліджуваного зразка[42].

### 7.2.6 Магнітно-силова мікроскопія

Магнітно-силовий мікроскоп (МСМ) був розроблений І. Мартіном і К. Вікрасасінгхом в 1987 р. для дослідження локальних магнітних властивостей зразків [63, 64]. Цей прилад є атомно-силовим мікроскопом, у якого зонд покритий шаром феромагнітного матеріалу з питомою намагніченістю  $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ . Режим магнітної мікроскопії дозволяє досліджувати розподіл магнітного поля по поверхні зразка. Магнітний зонд являє собою кремнієвий кантилевер, покритий тонкою плівкою з феромагнітного матеріалу.

У загальному випадку опис взаємодії зонда МСМ з полем зразка являє собою досить складну задачу. Як найпростіша модель в [43] розглядається МСМ зонд у вигляді поодинокого магнітного диполя з магнітним моментом  $\mathbf{m}$ , потенціальної енергією, рівної  $W = -(\mathbf{mH})$ . В полі  $\mathbf{H}$  на магнітний диполь діє сила

$$\mathbf{f} = -\text{grad}(W) = \bar{\nabla}(\mathbf{mH}), \quad (7.27)$$

і момент сил  $\mathbf{N} = [\mathbf{mH}]$ . В однорідному магнітному полі сила  $\mathbf{f} = 0$ , тому що на диполь діє лише момент сил  $\mathbf{m}$ , який повертає магнітний момент

вздовж поля. В однорідному полі диполь втягується в область з більшою напруженістю  $\mathbf{H}$ .

Виходячи з енергії магнітного диполя, можна отримати вираз для сили взаємодії зонда з полем:

$$\mathbf{F} = -\mathbf{grad} W_{\text{mag}} = \int_{V_r} \vec{\nabla}(\mathbf{M}\mathbf{H}) dV', \quad (7.28)$$

де інтегрують по магнітному шару зонда. Звідси для z-компоненти сили маємо

$$F_z = -\frac{\partial W_{\text{mag}}}{\partial z} = \int_{V_r} \left( M_x \frac{\partial H_x}{\partial z} + M_y \frac{\partial H_y}{\partial z} + M_z \frac{\partial H_z}{\partial z} \right) dV'. \quad (7.29)$$

Для отримання зображення поверхні в МСМ використовують напівконтактний режим і коливальні методики. Для зразків із слаборозвиненим рельєфом поверхні зондовий датчик переміщують над зразком на деякій відстані  $h = \text{const}$ . Величина вигину кантилевера записується у вигляді МСМ-зображення  $F(x, y)$  розподілу сили магнітної взаємодії зонда із зразком. На рис. 7.24 схематично показана магнітна взаємодія зонда з досліджуваною поверхнею, а також двохпрохідна методика отримання МСМ - зображення.

Для зразків з сильно розвиненим рельєфом поверхні використовується двохпрохідна методика. Це пов'язано з необхідністю отримання дійсної картини розподілу магнітних сил, тобто відділення зображення магнітних сил від топографії. На першому проході визначають топографію поверхні в напівконтактному режимі. Потім зондовий датчик відводять від поверхні на відстань  $z_0$  і виконують повторне сканування. Відстань  $z_0$  вибирають так, щоб сила Ван-дер-Ваальса була менше сили магнітної взаємодії. Відстань  $z$  на другому проході повинна бути порядку 10-500 нм. Під час другого проходу датчик переміщається над поверхнею за траєкторію рельєфу

зразка. Зміна вигину кантилевера в процесі такого сканування пов'язана з неоднорідністю магнітних сил, що діють на зонд з боку зразка. Підсумковий результат сканування – двовимірна функція  $F(x, y)$ , що характеризує розподіл сил магнітної взаємодії зонда із зразком. Застосування коливальних методик в МСМ дозволяє реалізувати значну чутливість і отримати більш якісні МСМ-зображення [43].

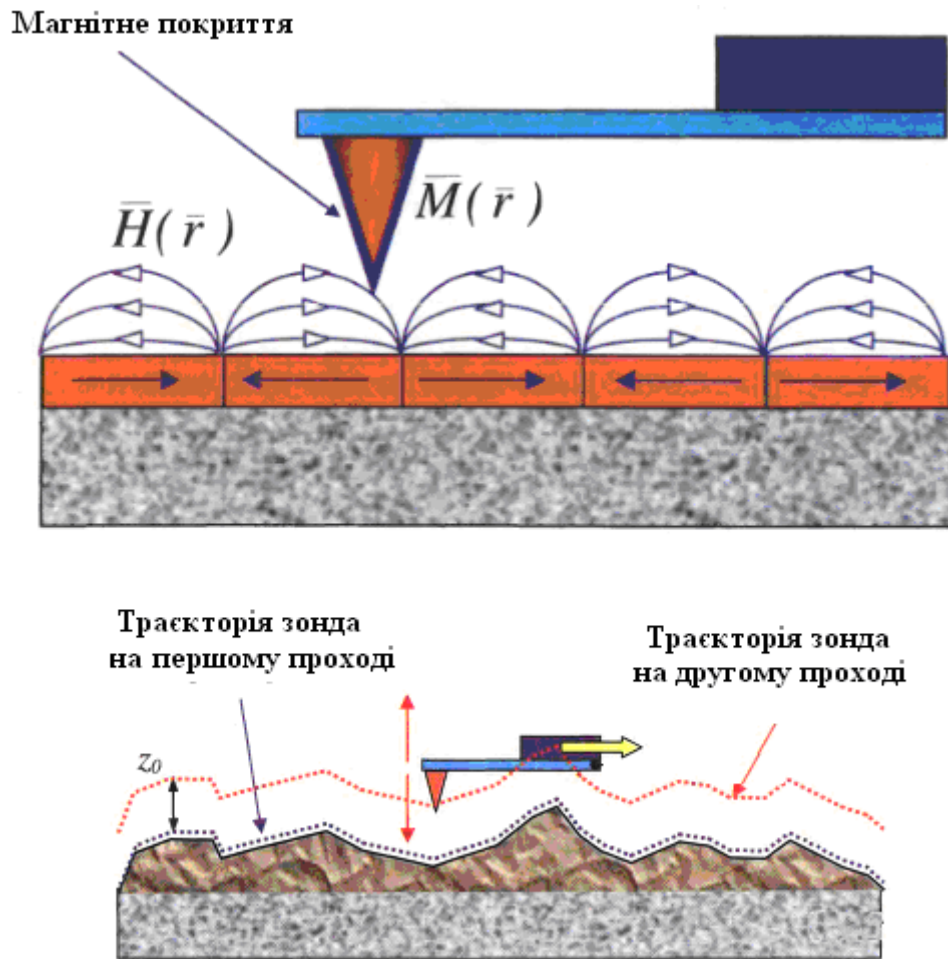


Рис. 7.24 Зонд МСМ в магнітному полі зразка (верхня частина) і двохпрохідна методика отримання зображення

МСМ інтенсивно використовують для діагностики якості покриттів записуючих пристроїв і тонких магнітних плівок. Отримання зображення з високою роздільною здатністю дозволяє проводити аналіз щільності запису інформації в жорстких дисках, що є важливим в процесі створення нових технологій і покриттів для магнітозаписуючої техніки.

## Питання для самоконтролю

1. Яка ідея лежить в основі сканувальної тунельної мікроскопії? Що таке зворотний п'єзоелектричний ефект, і ефект тунелювання заряду крізь потенціальний бар'єр? Яким чином ця ідея реалізована в конструкції приладу?
2. Що таке кантилевер, як він працює, які матеріали використовують для його виготовлення, яким чином здійснюється відображення деформації сканера під час взаємодії із зразком? Як відрізняються робота сканера та кантилевера?
3. Чому саме ефект тунелювання застосовують в сканувальній тунельній мікроскопії для отримання інформації про досліджувані зразки?
4. Чим обумовлена імовірність тунелювання електрона (коефіцієнт проходження) крізь потенціальний бар'єр? Якими параметрами можна описати щільність тунельного струму (в одновимірному наближенні) для контакту двох металів? З яких міркувань остаточний вираз спрощують? В яких випадках застосовують формулу Фаулера–Нордгейта?
5. Оцініть величину тунельного струму, якщо напруга між зондом і зразком складає  $V = 1\text{В}$ ,  $\rho_s = 0.5\text{ еВ}^{-1}$ ,  $S = 1 \cdot 10^{-15}\text{ см}^2$ ,  $\Delta Z = 0.4\text{ нм}$ . Скільки атомів повинно знаходитись на вістрі зонду у разі отриманої вами величини тунельного струму?
6. Зонди з яких матеріалів використовують у сканувальній тунельній мікроскопії (СТМ) і чому?
7. Назвіть конструктивні особливості приладів для СТМ.
8. Які вимоги висувають до пристрою сканування? Що таке система віброізоляції, як вона працює і що вона забезпечує?
9. Назвіть основні режими роботи, що використовують у сканувальній

тунельній мікроскопії. Як розрізняються ці режими? Назвіть особливості кожного з них. Яку інформацію про досліджуваний зразок можна отримати за допомогою кожного режиму роботи?

10. Чому існують саме такі, перелічені в п. 9 режими роботи скануючої тунельної мікроскопії?

11. В чому полягають особистості режиму спектроскопії ?

12. Що таке метод «атомної збірки» в СТМ-мікроскопії? Що особисто ви знаєте про методи «атомної збірки»? Що можна побачити на квантових загонах, які називають квантовими коралами (corrals) в цьому методі? Що таке самоорганізація формування наноструктур і за якими принципами це відбувається?

13. Як на вашу думку, з якою метою проводять атестацію сканувальних тунельних мікроскопів?

14. Перелічіть, у чому полягають унікальні можливості методу СТМ? Чим відрізняється інформація, отримана за допомогою СТМ від інших поверхневих методів дослідження (наприклад, від методів ПЕМ, ДПЕ)?

15. Які недоліки має метод СТМ, і що треба зробити для їх подолання?

16. Що таке тунельний струм? Якої моделлю описують появу тунельного струму? Чому взагалі частинка може тунелювати скрізь потенціальний бар'єр?

17. Яку інформацію реєструють в методі АСМ?

18. Які сили діють у будь-якій фізичній системі в разі контакту зонд – поверхня? Чому їх можна поділити на консервативні і неконсервативні?

19. Що собою являють сили Ван-дер-Ваальса і чому енергію взаємодії двох атомів найбільш часто апроксимують степеневим потенціалом Ленарда–Джонса?

20. Як працюють основні елементи АС-мікроскопа? Для чого призначена система зворотного зв'язку? Чому для сканування

застосовують п'єзосканери і як вони працюють?

21. Від яких параметрів вістря залежать можливості мікроскопа? Якої форми та з яких матеріалів виготовляють сканери в АС-мікроскопії?

22. Опишіть режими роботи в АС-мікроскопії, особливості їх роботи, їх недоліки і переваги.

23. Опишіть можливості методу АСМ. Для яких типів матеріалів може бути застосовані такі дослідди?

24. Опишіть режимі електросилової мікроскопії або мікроскопії електростатичних сил (МЕС). Для яких матеріалів має бути застосований цей режим роботи?

25. На яких фізичних явищах базується магнітно-силовий режим роботи та магнітно-силовий мікроскоп? Як цей режим відрізняється від режиму МЕС? Які методики дослідження використовують в цьому режимі?

26. Які режими роботи для отримання зображення поверхні застосовують в магнітно-силовий мікроскопії і чому?

27. Чому в магнітно-силовий мікроскопії використовується двохпрохідна методика і як вона працює?

28. Наведіть приклади використання методу МСМ в дослідженні матеріалів.

29. Порівняйте інформацію щодо досліджуваної речовини, яку можна отримати методами СТМ і АСМ. В чом переваги і недоліки обох методів в порівнянні один з одним?

30. Чім відрізняється інформація, отримана за допомогою СТМ або АСМ від інформації, яку дають дифракційні поверхневі методи дослідження, зокрема, методи ПЕМ, ДПЕ, ДВШЕ?

31. Як здійснюється контакт зонда і досліджуваного зразка в СТМ- та АСМ-методах досліджування?

32. Коли використовують одно- та багатопрохідний способи роботи?



## РОЗДІЛ VIII

### ПОЛЬОВА МІКРОСКОПІЯ

#### 8.1 Польова емісія

Поряд з терміном «польова емісія» вживають термін «автоемісія» або «холодна емісія». Вперше про емісію електронів з холодного металевого катода під дією прикладеного до поверхні великого електричного поля повідомив Р. Вуд (R.W. Wood, Phys. Rev., 5, 1, 1899). Для опису цього явища були використані методи квантової механіки (Forler R.H., Nordheim L.W. Proc. Roy. Soc, (London), A119, 173, 1928).

Різниця між рівнем Фермі (енергією найвищого заповненого рівня в металі) і потенціальною енергією електронів у вакуумі – це термоелектронна робота виходу  $\phi$ . Щільність станів на вершині рівня Фермі значно вища, ніж на дні зони провідності. Можна вважати, що більшість електронів розташовується на енергетичних рівнях поблизу  $E_F$ , і тунелювання відбувається в здебільшого з рівня Фермі. У разі відсутності зовнішнього поля електрони утримуються в об'ємі напівнескінченим потенціальним бар'єром, і вихід електрона з металу можливий під дією термоемісії. Якщо прикласти поле напруженістю  $F \left( \text{В} \cdot \text{А}^{-1} \right)$ , то це поле викликає зміну ширини бар'єру, потенціальний бар'єр виявляється з кінцевою шириною, а можливість доступу електрона через досить тонкий і низький бар'єр не нульовий. Залежність щільності струму електронів від напруженості поля, з урахуванням ймовірності виходу електронів, може бути представлена у вигляді [4]:

$$J = 1.54 \cdot 10^{-6} (F^2/\phi) t^2(y) \exp \left[ -6.83 \cdot 10^7 \phi^{3/2} f(y)/F \right], \quad (8.1)$$

де  $f(y)$  і  $t(y)$  – повільно мінливі еліптичні функції безрозмірного параметра  $y = e^{3/2} F^{1/2} / \phi$  і ці функції табульовані. Це рівняння підтверджене експериментальними результатами в широкому діапазоні значень для чистих поверхонь. Для поверхонь з адсорбатом у рівняння включають додатково потенціальну яму. Рівняння для  $J$  зазвичай переписують у вигляді:

$$I/V^2 = a \exp \left[ -b \phi^{3/2} / cV \right], \quad (8.2)$$

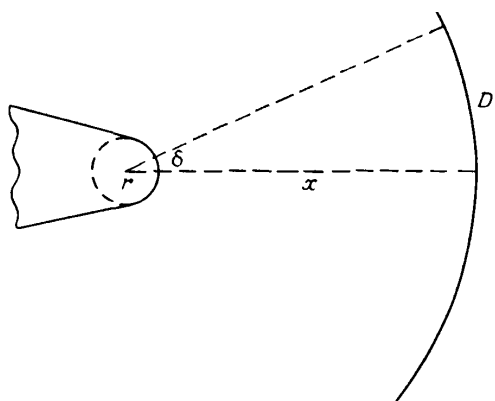
де  $a, b, c$  – сталі величини,  $I$  – струм емісії,  $V$  – потенціал,  $F = eV$ .

Графік залежності  $\ln(I/V^2)$  від  $1/V$  лінійний, його нахил пропорційний  $\phi^{3/2}$ , що було підтверджено в багатьох експериментах з польовою емісією. Проте наявність адсорбата на поверхні зразка спотворює виведену залежність. Адсорбат може грати роль джерела енергії для електронів, які тунелюють. Отже, вимір повного розподілу електронів за енергіями, емітованими під дією поля, дають інформацію щодо «віртуальних рівнів» адсорбованих атомів.

## 8.2 Польовий електронний мікроскоп

Польовий електронний мікроскоп був розроблений Мюллером в 1936 р. Найпростіший варіант мікроскопа включає дротинку з вістрям, вміщеним в центр сферичної колби, покритої провідним люмінесцентним екраном. Систему відкачують до рівня  $10^{-7} - 10^{-11}$  мм. рт. ст. Потім емітер

нагрівають, пропускаючи через нього струм, доки не відбувається повна дегазація металу і не утворюється округлене вістря з гладкою поверхнею. Радіус вістря становить  $10^{-7} - 10^{-6}$  м. Прикладення потенціалу порядку близько  $10^4$  В приводить до виникнення польової емісії, тому що напруженість поля на вістрі становить  $10^9 - 10^{10}$  В/м. Схема траєкторії руху електронів, що вилітають із вістря з дуже малою кінетичною енергією, показана на рис. 8.1. Зображення на екрані – це розподіл або карта емісії електронів з вістря, збільшене в  $D/\delta = x/r$  раз, або більш точно, в  $sx/r$  раз, де  $s$  – коефіцієнт стиснення і він дорівнює приблизно 0.6. Можливі лінійні збільшення порядку  $10^5 - 10^6$  разів. Роздільна здатність приладу не перевищує  $20 \text{ \AA}$ . У мікроскопі можна спостерігати тільки досить великі агрегати, а не окремі адсорбовані атоми.



**Рис. 8.1** Схема оптики польового електронного мікроскопа:

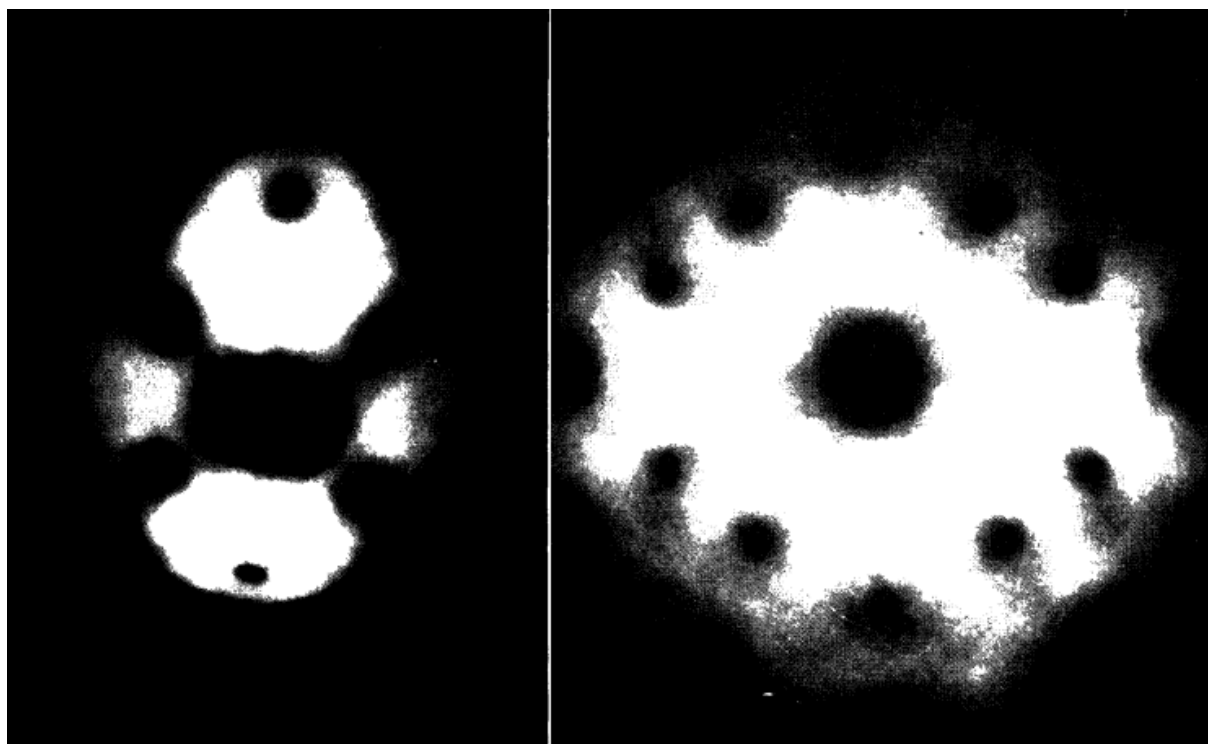
$r$  – радіус вістря;  
 $x$  – відстань до екрану

У реальних умовах візуальне спостереження зображень за допомогою польового електронного мікроскопа можливе зі щільністю струму не менше  $10^{-5} \text{ А/м}^2$ , що означає, що для звичайних відстаней від вістря до екрану необхідні струми  $10^{-8} - 10^{-7}$  А. Розрахунки показують, що для отримання збільшення з напруженнями не вище

20 кВ вістря повинне мати радіус  $10^{-7} - 10^{-6}$  м, а мінімальна щільність струму складати  $10^6 - 10^7 \text{ А/м}^2$ , загострена частина повинна мати довжину  $10^{-3} - 10^{-4}$  м. Польові електронні мікроскопи мають значно більш складний вид, ніж те, що показано на рис. 8.1. Конструкція мікроскопа залежить від

виду вимірювань, для яких він призначений. Є конструкції, розроблені для вимірювання поверхневої дифузії, емісійних вимірювань з епітаксійно зростаючих напилених плівок, вимірювань повного розподілу емітованих електронів за енергіями та ін. [4].

Основне застосування польового електронного мікроскопа полягає у вимірюванні роботи виходу. У більшості експериментів з польової емісії електронів розглядалися гази, адсорбовані на емітер з W. Описана також адсорбція Si з Mo емітера. Встановлено, що адсорбція Si на Mo анізотропна [4]. Картини польової емісії з чистого W і Mo, збагаченого кремнієм, показані на рис. 8.2 [4].

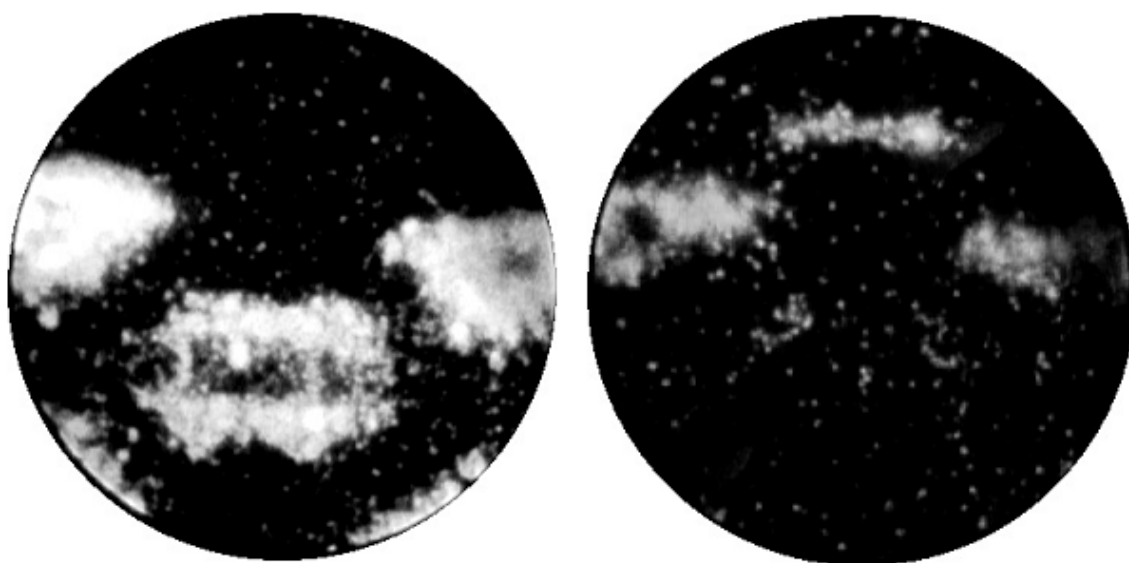


**Рис. 8.2 Емісійна картина польового емітера з W з чистою поверхнею (праворуч) і картина польовій емісії від збагаченого Si поверхневої фази Mo (ліворуч)**

Розроблена високопольова методика виготовлення атомних ланцюжків уможливила досягнення в польовому електронному емісійному мікроскопі (ПЕЕМ) ультрависокої роздільної здатності, і це використовується для прямого спостереження внутрішньої електронної структури.

Із застосуванням криогенного ПЕЕМ вдалося розділити просторові

конфігурації атомних орбіталей, які відповідають квантовим станам атома на кінці вільно стоячих вуглецевих атомних ланцюжків [65]. Оскільки розділення ПЕЕМ істотно залежить від геометрії зразка, основний метод його збільшення – мініатюризація вістря зразків. У роботі використовували можливості підвищення просторової роздільної здатності мікроскопа, зменшуючи розміри нанозразків. Отримана інформація про просторові розподіли електронів, емітованих кінцевими атомами вуглецевих ланцюжків.



**Рис. 8.3** Польове емісійне зображення іонів цезію з поверхні науглецюваного ренієвого емітера (ліворуч) з граней типу (0111) і центральній частині емітера (грань 1120). Після десорбції полем центральна частина емітера звільняється від адсорбованого цезію і спостерігається десорбція на периферії емітера (праворуч)

Методом польової електронної та десорбційної мікроскопії досліджено вплив науглецювання і адсорбції атомів лужних металів (цезію) на польову емісію електронів та іонів цезію з поверхні польового емітера з ренію [66]. Встановлено, що процес науглецювання призводить до істотної зміни польового електронного зображення поверхні польового емітера. У початковій стадії польової емісії спостерігається кореляція польових електронних і десорбційних зображень поверхні польового емітера. Емісійні центри в області граней (0111) ренію зберігають

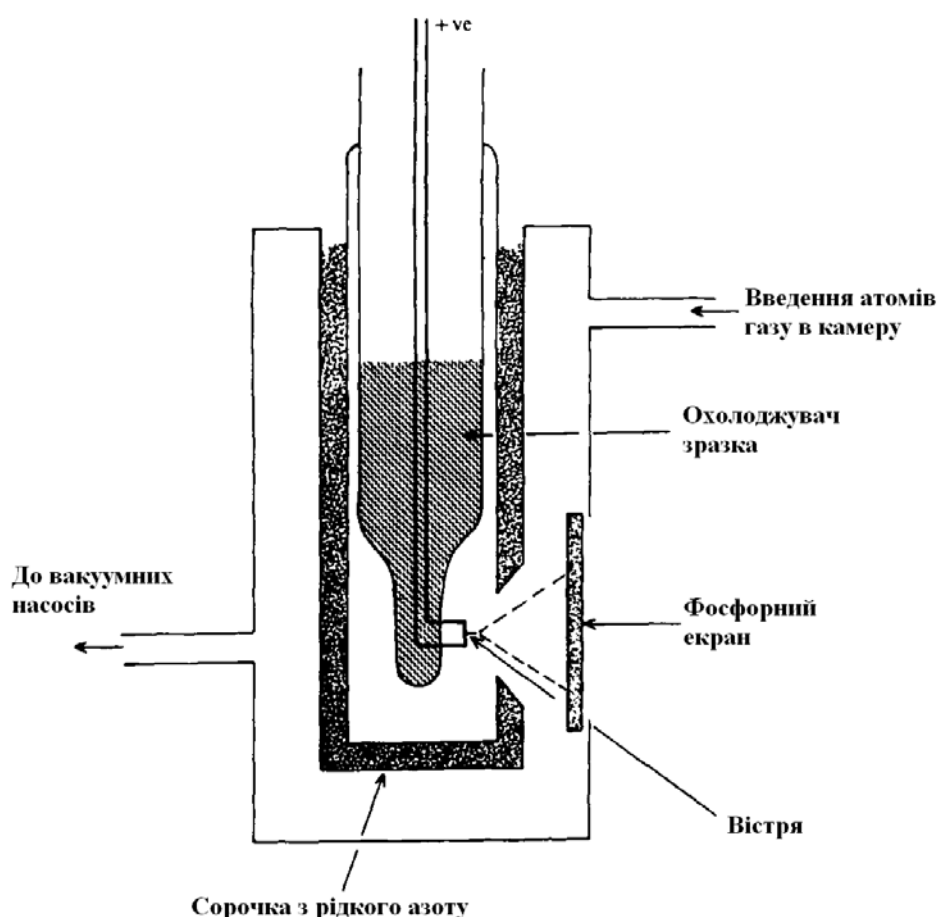
стабільність аж до температури 3000 К. В результаті науглецювання польове електронне зображення змінюється. З'являється електронна емісія в області граней типу (0111), і це демонструють знімки зображення емітера, наведені в статті. Також видно відмінності польового зображення місць емісії іонів цезію з поверхні науглецюваного ренієвого емітера до десорбції цезію полем і після десорбції (рис. 8.3).

Методом польової електронної та польової десорбційної мікроскопії досліджені емісійні властивості іридієвого польового емітера з різними формами вуглецю (хемосорбований вуглець, двовимірні графітові структури) і адсорбованого цезію на поверхні [67]. Отримано польові електронні та польові десорбційні зображення поверхні, яка емітує. Такі зображення відповідають різним фазовим станам вуглецю. Виявлено, що двовимірні графітові структури переважно ростуть в області граней (100) і (111) іридію. Зразок у вигляді вістря з іридієвого дроту після відпалу з температурою 2500 К представляв собою вершину вістря кристала рівноважної форми з радіусом заокруглення близько 500 нм. Польове електронне зображення поверхні іридієвого емітера дозволило встановити місце випускання електронів. Це центральна верхня грань (100).

### **8.3 Польова іонна мікроскопія**

Польова іонна мікроскопія – це метод, який дає можливість прямо встановлювати місце розташування атомів на поверхні. Він також запропонований Мюллером в 1951 р. У цьому мікроскопі зразок встановлюють у вигляді тонкого вістря. До нього прикладають позитивний потенціал такої величини, щоб напруженість поля на поверхні вістря була біля  $5 \cdot 10^8$  В/см<sup>2</sup>. У вакуумну камеру впускають газ (He, Ne) під тиском

$1-3 \cdot 10^{-3}$  торр. Молекули газу підлітають до вістря і стикаються з ним. Після безлічі зіткнень вони сповільнюються і віддають електрон вістрю за механізмом квантово-механічного тунелювання. Позитивний іон, що залишився, відлітає від вістря під дією сильного електричного поля і вдаряється у флуоресціюючий екран, де створює плями, які світяться. Отже, польовий іонний мікроскоп ідентичний за своєю конструкцією польовому електронному мікроскопу, в якому відсутній напущений газ, а іонізація (вихід електронів з вістря) здійснюється за рахунок лише прикладеного великого поля [1]. Схема польового іонного мікроскопа (ПІМ) показана на рис. 8.4, а рух атомів газу в електричному полі, створюваному в ПІМ, на рис. 8.5.



**Рис. 8.4** Схема іонно-польового мікроскопа. Вістря закріплене на дроті, який може нагріватися, коли через нього пропускається струм

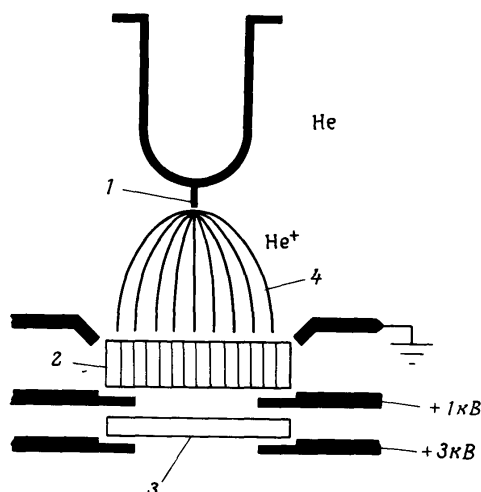


Рис. 8.5 Схема руху атома гелію в польовому іонному мікроскопі

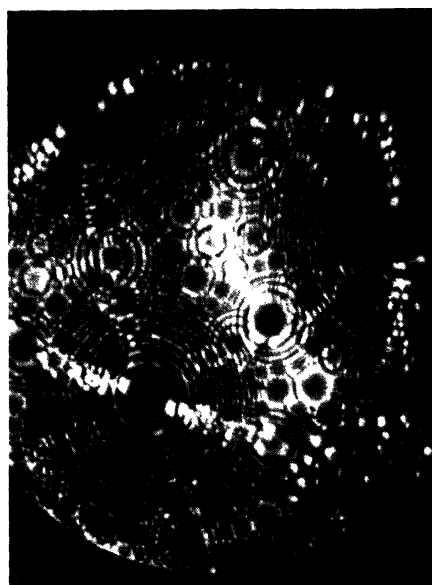
Теорія іонізації атомів і молекул на поверхнях в сильних електричних полях розроблена Р. Гомером [68]. У вільному атомі електрон знаходиться в потенціальній ямі, для його вильоту з атома необхідно докласти енергію, що дорівнює енергії іонізації. Наявність електричного зовнішнього поля знижує цей бар'єр, і тунелювання електрона через бар'єр за певних умов може відбуватися без збудження. Імовірність тунелювання висока, коли величина електричного поля достатня для зменшення бар'єру до ширини, яку можна порівняти з довжиною хвилі де Бройля електрона всередині атома. Якщо атом газу знаходиться поблизу поверхні провідника, ймовірність виходу електрона крізь бар'єр може бути виражена в аналітичному вигляді за певних спрощень і залежить також від близькості до цієї поверхні та її властивостей. Висота бар'єра зменшується в міру наближення атома до поверхні металу. Це зменшення викликане силами, пов'язаними з обмінними та кореляційними взаємодіями, які дають внесок в потенціал. Існує найкоротша відстань  $x_c$ , на якій атом може бути іонізо-



ваний полем і яка обумовлена рівнем Фермі металу, тобто на відстані  $x < x_c$  польова іонізація тунелюванням електрона в метал здійснюватися не може.



**Рис. 8.6** Схема польового іонного мікроскопа: 1 – вістря емітера; 2 – мікроканальна пластина; 3 – люмінесцентний екран; 4 – силові лінії поля

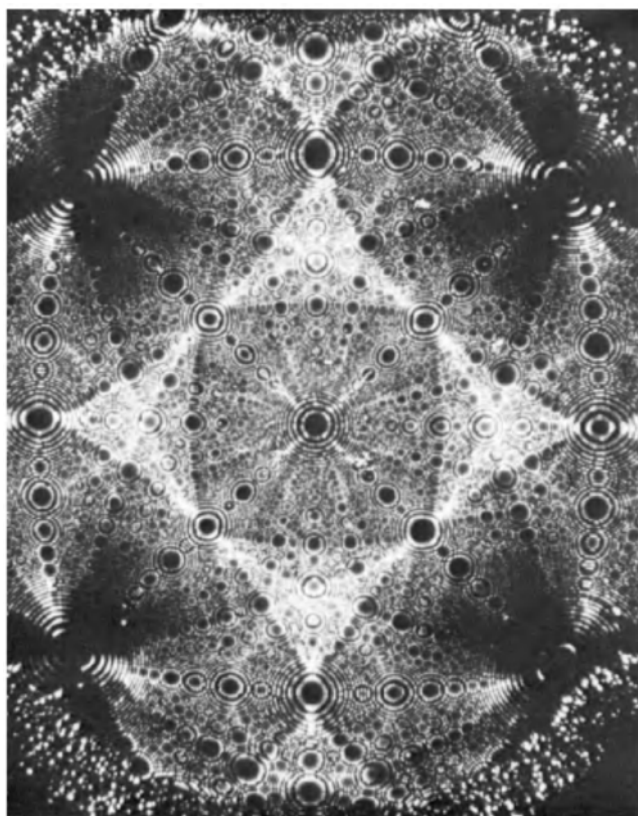


**Рис. 8.7** Польова іонна мікрофотографія поверхні W з використанням He як зображувального газу

Наприклад, для тунелювання He, енергія іонізації якого становить 24,5 еВ, на поверхні W в поле  $5 \text{ В}/\text{\AA}$  величина  $x_c$  становить  $4 \text{ \AA}$ . Необхідне для цього електричне поле пов'язане, у свою чергу, з тим, що поле на поверхні з радіусом кривизни  $r$  для отриманого потенціалу багато вище, ніж на плоскій поверхні. Молекули газу, наближаючись до такого вістря, іонізуються в безпосередній близькості від поверхні, а позитивні іони, що утворюються, рухаються до люмінесцентного екрану. Тоді зображення на екрані відображає ті області польового іонізатора, які мають більш локальний радіус кривизни: сходинок, краї атомних шарів, ізольовані атоми металу. Розрахунки методами статистичної механіки показали, що

атом може «стрибати» і потрапляти в область з більш високою потенціальною енергією. Іонізація буде відбуватися в тих місцях на поверхні, де напруженість поля максимальна. Просторова роздільна здатність методу залежить від компоненти швидкості іонів, дотичної (тангенціальної) до поверхні вістря [4].

Вістря виготовляють із монокристала, і воно повинне мати радіус кривизни значно менший ніж 100 нм. Якщо це W, Re, Ir, Pt, Mo, Ta, Nb, Rh, то такі вістря будуть стабільні в полях, здатних іонізувати атоми He. Загалом для заданих умов отримання зображення можна визначити характерну величину поля на поверхні зразка, для якої іони в результаті іонізації дадуть найбільш інформативні та задовільні зображення – це поле найкращого зображення. Воно залежить від природи газу. Другим важливим параметром поля є матеріал зразка (вістря). Видима поверхня має бути упорядкованою, тоді іонні зображення інтерпретуються. Перевагу надають інертним газам через їх слабку взаємодію з поверхнею зразка. На рис. 8.6



**Рис. 8.8 Іонно-польова мікрофотографія вістря з платини з радіусом 150 нм, створене іонами гелію під дією напруги 28 кВ**

показана схема одного з варіантів експериментальної установки, в якій можуть бути реалізовані викладені вище ідеї. На рис. 8.7 показана польова іонна мікрофотографія поверхні W, отримана з використанням He як

зображувального газу. Іонно-польова мікрофотографія вістря Pt з радіусом заокруглення  $r = 150$  нм в He з напругою 28 кВ показана на рис. 8.8 [1].

Застосування Ne і Ag як зображувального газу дає можливість отримати високоякісні зображення матеріалів з Cu, Au, Al. На представлених іонно-польових зображеннях (рис. 8.7, 8.8) світлі плями відповідають атомам, які виступають над поверхнею. Для методу ПІМ необхідна спеціальна геометрія зразка у вигляді вістря, тому цей метод неможливо використовувати для структурного аналізу плоских і монокристалічних поверхонь. Утім, для матеріалів, яким можна придати форму вістря достатнього розміру, можна отримати багато інформації щодо розташування атомів на поверхні. Методом ПІМ досліджували ерозію поверхні вольфрамових автоемітерів, яка виникає внаслідок бомбардування інертними газами низьких енергій [69]. Досліджено, що в радіаційно-індукованій зміні нанотопографії поверхні переважно діють процеси зсуву поверхневих атомів в низько координовані положення. Зміщені поверхневі атоми можуть відігравати суттєву роль в процесах катодного розпилення і поверхневої самодифузії. Експерименти проводили в двокамерному польовому іонному мікроскопі з охолодженням зразків до 21–80 К. Використовували голчасті зразки, радіус кривизни яких не перевищував 20-100 нм.

#### **8.4 Польовий іонний мас-спектрометр**

Польовий іонний мас-спектрометр (ПІМС) можна комбінувати з мас-спектрометром [7]. Польове іонне джерело може бути встановлене в мас-спектрометрі будь-якого типу. У такому приладі зразок у вигляді вістря робиться рухомим і його розташовують так, щоб зображення конкретного обраного атома збігалося з малим отвором на флуоресцентному екрані. На

вістря подають короткий імпульс, який викликає польове випаровування цього атома. Атом пролітає через отвір в екрані і вимірюється час його прольоту до детектора [1].

Подробиці опису пристрою ПІМС, робота його основних вузлів і деякі результати досліджень матеріалів з використанням вимірювальних методик ПІМС розглянуті в [7].

### **8.5 Польовий іонний мікроскоп з атомним зондом**

У разі роботи з вістря з  $W$  можна отримати зображення атома  $N$ . У таких дослідженнях виникають проблеми встановлення хімічної природи атомів, що відповідають за зображення. Існує не нульова ймовірність того, що атом  $N$  викликає таке зміщення поверхневого атома  $W$ , що цей атом висувається над поверхнею і створює ділянку з високим локальним полем. Це робить неможливим однозначну ідентифікацію домішкових атомів.

Така проблема вирішується поєднанням польового іонного мікроскопа з мас-спектрометром, чутливим до окремих частинок. Це уможливорює зробити польовий іонний мікроскоп з атомним зондом. Він дає можливість встановлювати природу одного окремого атома, видимого на екрані, і вибраного з волі дослідника [4].

Польовий іонний мікроскоп з атомним зондом – це польовий іонний мікроскоп, вдосконалений так, що обрана для аналізу пляма може бути поєднана з зондувальним отвором екрану. Цей отвір є входом у часопролітний мас-спектрометр. Аналіз проводять польовою десорбцією досліджуваного атома імпульсом високої напруги. Іон, що утворюється, проходить через зондувальний отвір і дрейфову трубку мас-спектрометра до детектора. Коли іон досягає детектора, вихідний сигнал подається на екран, і таким чином реєструють час прольоту іона до детектора.

Відношення маси іона до заряду обчислюють за співвідношенням:

$$M/n = 2eV_c t^2/d^2, \quad (8.3)$$

де  $n = 1, 2, 3, 4$  і відомо з експерименту,  $t$  – час прольоту до детектора,  $d$  – відстань до детектора,  $V_c$  – прикладена напруга випаровування. Таким чином здійснюється ідентифікація окремого атома. Це робить прилад найбільш чутливим мікроаналітичним інструментом.

З використанням такого приладу можна спостерігати іони H, He, Ne, Ar. Прилад може бути використаний як для фундаментальних досліджень поверхневих явищ, так і в прикладних металознавчих цілях. Роздільна здатність приладу досягає атомних розмірів. Він дає оператору можливість виділяти на свій розсуд окремих атомів або групу атомів чи молекул на обраній ділянці поверхні та ідентифікувати їх за масою. Із застосуванням такого приладу були досліджені процеси випаровування полем вістрів з Be, Fe, Ni, Cu, Zn і спостерігали зміну кратності заряду іонів під дією зміни температури зразка. Із застосуванням такого атомного зонда були зроблені кілька фундаментальних відкриттів [7]. Подробиці опису приладу, та впровадження його до проблем матеріалознавства вказані в [71].

Метод успішно працює і розвивається. За допомогою польової десорбційної мікроскопії досліджено десорбцію атомів цезію з квазісферичної поверхні Re [70]. Отримана залежність напруженості десорбованого електричного поля від ступеня покриття емітера елементом Cs. За моделлю сил дзеркального зображення для польової десорбції проведена оцінка теплоти адсорбції атомів цезію в залежності від поверхневої масової долі цезію і роботи виходу поверхні. Радіус ренієвого польового емітера становив близько 500 нм за температури 300 К. Для проведення досліджень використовували польовий десорбційний мікроскоп з ширококутним атомним зондом.

## Питання для самоконтролю

1. Що таке польова емісія і яку інформацію можна отримати для залежності щільності струму електронів від напруженості поля? Що змінюється для поверхонь з адсорбатом?
2. Опишіть конструкцію польового електронного мікроскопу. З яких основних частин він складається? Яку роль відіграє кожна з цих частин для роботи приладу? В чому полягає основне застосування польового електронного мікроскопа?
3. Наведіть приклади застосування ПЕМ та ПЕЕМ для дослідження різних матеріалів.
4. Який принцип дії польового іонного мікроскопа і як він відрізняється від принципу дії польового електронного мікроскопа?
5. В чому полягає теорія Р. Гомера іонізації атомів і молекул на поверхнях в сильних електричних полях і які результати вона передбачає? Чому атоми можуть «стрибати»?
6. Що відображається на екрані польового іонного мікроскопа? Що таке поле найкращого зображення, і від чого залежить цей параметр? Чому у польовому іонному мікроскопі перевагу віддають інертним газам?
7. Де, в яких дослідженнях може бути застосований польової іонний мікроскоп?
8. Як працює польовий іонний мас-спектрометр?
9. Що таке польовий іонний мікроскоп, як він працює? Яка проблема вирішується поєднанням польового іонного мікроскопа з мас-спектрометром, чутливим до окремих частинок? Чому таке поєднання дає можливість встановлювати природу одного окремого атома?
10. Що таке польова десорбція досліджуваного атома імпульсом високої напруги? Для іонів яких елементів це можна застосовувати?

## РОЗДІЛ IX

### МЕТОДИ РОЗСІЯННЯ ІОНІВ

Методи розсіювання іонів засновані на використанні прискорених пучків іонів які відіграють роль «зонда». В цих методах вивчають розсіяні первинні іони з певною енергією  $E_0$ . Методи розсіювання іонів в залежності від енергії первинного пучка поділяють на такі групи:

- методи розсіяння повільних іонів (РПІ) або спектроскопія розсіяння повільних іонів (СРПІ, LEIS – Low Energy Ion Spectroscopy) – з енергіями до 10 кеВ;

- методи розсіяння швидких іонів (РШІ) або спектроскопія розсіяння швидких іонів (СРШІ, HEIS – High Energy Ion Spectroscopy) – з енергіями від 10 кеВ до 2 МеВ;

- спектроскопія зворотного резерфордівського розсіювання (ЗРР, RBSS – Rutherford Back Scattering Spectroscopy), енергія яких більше 2 МеВ;

- методи розсіювання іонів середніх енергій (РСІ) або спектроскопія розсіювання середніх іонів (СРСІ, MEIS – Medium Energy Ion Scattering), як проміжну групу між СРПІ і СРШІ [34].

У разі реєстрації спектру вторинних іонів, які вибиваються первинним пучком з поверхні зразка, говорять про вторинну іонну мас-спектрометрію (ВІМС). Цей метод дослідження детально був розглянутий і обговорений вище у розділі IV.

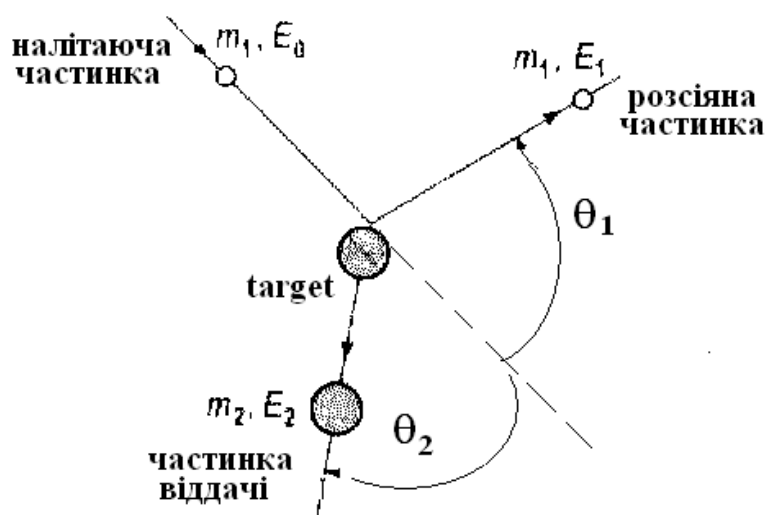
Основне застосування цих методів пов'язане з визначенням елементного складу та атомної структури поверхні. Елементний склад поверхні може бути отриманий аналізом положення спектральних ліній, енергія яких визначається масою розсіювального атома поверхні. Інтенсивності спектральних ліній дають інформацію про відносні масові долі поверхневих атомів. Структурний аналіз заснований на розгляді

розсіювання частинок в прямому просторі. Інформація може бути отримана щодо структури поверхневої решітки, адсорбованих атомів і дефектів поверхні. У деяких випадках вивчення структури спектральних ліній дозволяє отримати інформацію щодо хімічного стану поверхневих атомів, коли проявляються непружні ефекти втрат енергії іонів на електронні збудження.

Дослідження розсіювання іонів почали проводити в 50-их роках 20 ст. В 1967 р. явище розсіювання повільних іонів було описано під час дослідження поверхні Ni і Mo бомбардуванням благородних металів з енергією 3-5 кеВ [30].

### 9.1 Фізичні основи методу

Розсіювання іонів на поверхні в першому наближенні можна описати як зіткнення частинки, яка налітає у вигляді випущеного іона, і нерухомої частинки (атома поверхні), де обидві частинки вважають твердими



сферами. Оскільки час зіткнення дуже малий, а кінетична енергія частинки значно перевищує енергію зв'язку в атомі, запропонована модель цілком прийнятна. Рухома частинка під час зіткнення

Рис. 9.1 Схема пружної взаємодії іона і атома поверхні втрачає частину своєї кінетичної енергії і відхиляється від напрямку початкового руху на кут розсіювання  $\theta_1$ . Частинка мішені в цей час набуває кінетичної енергії і



залишає своє початкове положення в напрямку, що задається кутом віддачі  $\theta_2$ . Схематично пружна взаємодія рухомого іона з атомом поверхні показана на рис. 9.1

Нехай рухома частинка має масу  $m_1$  і енергію  $E_0 = \frac{1}{2}m_1v_0^2$ , а атом поверхні має масу  $m_2$ . Після зіткнення частинка, що налітала матиме енергію  $E_1 = \frac{1}{2}m_1v_1^2$ , атом мішені енергію  $E_2 = \frac{1}{2}m_2v_2^2$ . Ці енергії можна визначити із закону збереження енергії і імпульсу для пружної взаємодії. Енергія іона після взаємодії має вигляд [34]:

$$E_1 = E_0 \left( \frac{m_0 \cos \theta_1 \pm \sqrt{m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta_1}}{m_1 + m_2} \right)^2. \quad (9.1)$$

Енергія атома віддачі (атома мішені) після зіткнення описується виразом:

$$E_2 = E_0 \frac{4m_1m_2 \cos^2 \theta_2}{(m_1 + m_2)^2}. \quad (9.2)$$

Якщо маса літаючого іона менша від маси атома мішені ( $m_1 < m_2$ ) у виразі (9.1) ставиться знак плюс, кут розсіювання  $\theta_1$  в цьому випадку приймає значення від  $0^\circ$  до  $180^\circ$  – від розсіювання вперед до повного розсіювання назад. Якщо  $m_1 > m_2$ , то слід розглядати обидва знаки, а розсіювання можливе тільки вперед на кути  $\theta_{1\max} = \arcsin \frac{m_2}{m_1}$ .

Вирази (9.1) і (9.2) – це основа елементного аналізу. З відомою масою і енергією іонів, які налітають, а також геометрією розсіювання спектр розсіяних або вибитих частинок дає пряму інформацію щодо елементного складу досліджуваної поверхні. З енергетичного піку можна визначити відповідну йому атомну масу, і це підтверджується експериментально [72]. Модель твердих сфер, хоча в ній не враховується природа взаємодії

частинок, досить добре описує енергії розсіювання і дає точний опис траєкторій частинок, а також ймовірності розсіювання. На рис. 9.2 схематично показано вид траєкторії частинки, розсіяною під дією відштовхувальної кулонівської сили від ядра мішені.

Більш правильний опис заснований на кулонівському відштовхуванні між ядром іона із зарядом  $z_1$  і ядром атома  $z_2$ .

Для цього необхідно відзначити, що чисто кулонівське відштовхування присутнє в зіткненні тільки в разі високих енергій (MeV). Для більш низьких енергій (keV) необхідно враховувати екранування ядер електронами, які його оточують. У цьому випадку взаємодію зазвичай описують кулонівським потенціалом і додають функції екранування  $\Phi(r)$ . Потенціал в одиницях СГСЕ має вигляд:

$$V(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{r} \Phi(r). \quad (9.3)$$

Підбір відповідної функції  $\Phi(r)$  визначається діапазоном енергій іонів і природою взаємодії іона і атома мішені. Щільність ймовірності того, що іон розсіється на конкретний кут, описують величиною диференціального перерізу розсіювання  $d\sigma/d\Omega$ . У разі кулонівського потенціалу – це відома формула Резерфорда (в од. СГСЕ):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{z_1 z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \cdot \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta_1}{2}\right)} g(\theta_2, m_1, m_2), \quad (9.4)$$

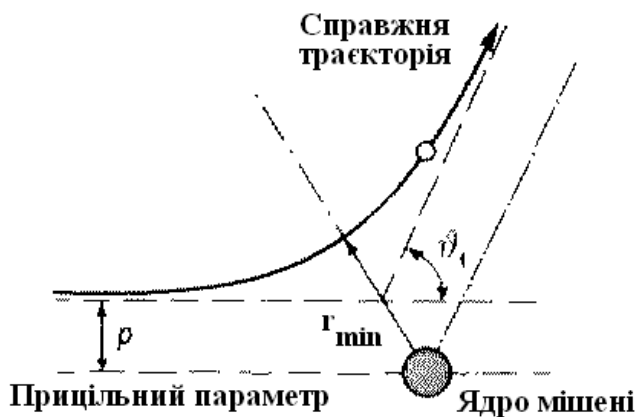


Рис. 9.2 Траєкторія частинки, розсіяної під дією кулонівської відштовхувальної сили

де  $g(\theta_2, m_1, m_2)$  – множник переходу з С-системи (системи центру мас) в лабораторну систему відліку (ЛС):

$$g(\theta_1, m_1, m_2) = 1 - 2 \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^2 \sin^4 \left( \frac{\theta_1}{2} \right); \quad (m_1 \ll m_2). \quad (9.5)$$

Падіння пучка іонів на атом мішені приводить до відхилення траєкторії іонів відштовхувальним потенціалом мішені, і за атомом мішені утворюється область, яку називають **конусом затемнення** або просто **тіню**. З цієї області траєкторії розсіяних іонів повністю виключені. Траєкторії, що виключаються з конуса затемнення, розташовані на його границях (це ефект фокусування). Для кулонівського потенціалу конус затемнення має форму параболоїда, радіус якого  $R_s$  на відстані  $L$  дорівнює:

$$R_s = 2 \sqrt{\frac{z_1 z_2 e^2 L}{E_0}}.$$

Конус затемнення зображено на рис. 9.3. Як видно з рисунка, ширина конуса різко зменшується зі збільшенням кінетичної енергії налітаючого іона. Вираз для радіуса конуса затінення є достатнім наближенням для

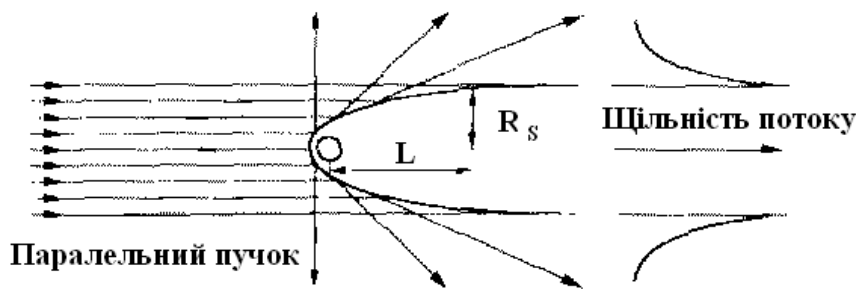


Рис. 9.3 Конус затінення, утворений траєкторіями іонів, що налітають, і розсіяних на атомі мішені

високоенергетичних легких іонів, але не підходить для іонів низьких енергій, де використовують більш складні екрануючі

потенціали для більш достовірного опису взаємодії.

Атоми всередині конуса затінення закриті від випущених іонів і не дають внесок в сигнал розсіяних іонів. Для типової відстані між атомами

твердого тіла близько  $\sim 2\text{\AA}$  ширина тіньового конуса позаду розсіювача становить  $\sim 1.5\text{\AA}$ , і її можна порівняти з характерною міжатомною відстанню. Це означає, що верхній шар атомів буде сильно затінювати наступний шар і більш глибокі шари. Існує певний критичний кут  $\alpha_c$ , починаючи з якого розсіяний іон може досягти другий атом з малим прицільним параметром. Величина критичного кута залежить від відстані між атомами і від енергії іонів: чим вище енергія іонів, тим менше критичний кут.

У випадку, коли траєкторії розсіяних іонів віддачі спрямовані в бік сусіднього атома, спостерігається **ефект блокування**. В цьому випадку конус затінення утворюється у сусіднього атома, який називають конусом блокування

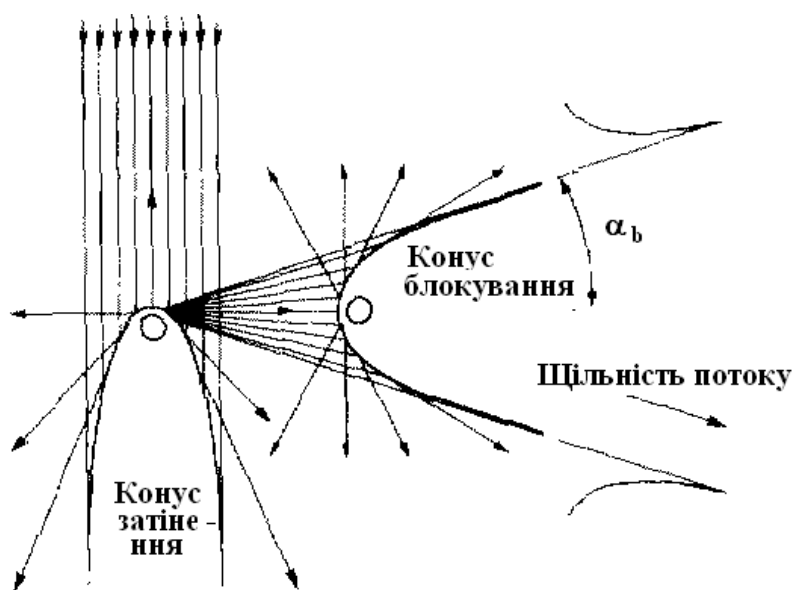


Рис. 9.4 Конус затінення і конус блокування для розсіювання на парі атомів

Рис. 9.4). Блокувальний атом розсіює ці частинки. Коли блокування утворюється позаду блокувального атома, а розсіяні іони або атоми віддачі рухаються не паралельними, а по розбіжними траєкторіями, критичний кут блокування  $\alpha_b$  – це мінімально можливий кут, з яким розсіяна частинка може досягти детектора. У разі, якщо  $m_1 < m_2$ , маємо повне затінення. Якщо  $m_1 > m_2$ , затінення (або блокування) неповне.

Ефект затінення і блокування – основні чинники, що визначають анізотропію виходу розсіяних частинок і частинок віддачі. Це

використовується для отримання інформації щодо взаємного розміщення атомів поблизу поверхні.

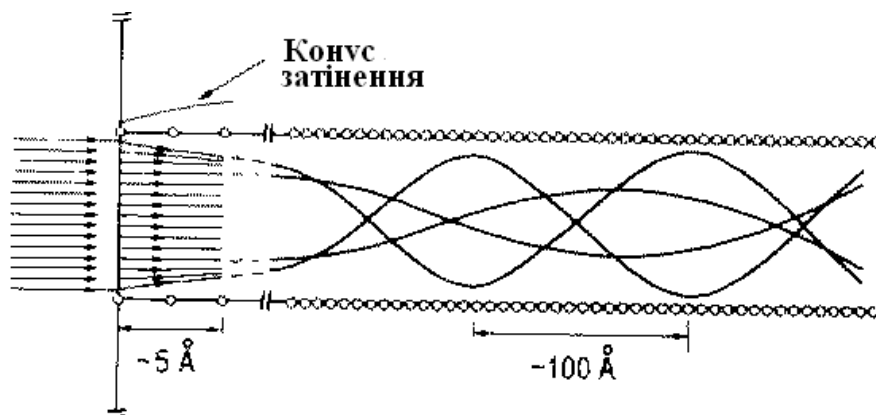


Рис. 9.5 Траєкторія частинок, що розсіюються на поверхні і зазнають каналювання в кристалі. Масштаб глибини зменшений по відношенню до ширини каналу

Для пучка іонів, що рухається уздовж основних напрямків симетрії монокристала, і іонів, які уникли прямого зіткнення з атомами

поверхні, виникає **ефект каналювання**: іони можуть проникати глибоко в кристал – на глибину до тисяч ангстрем, рухаючись рядами, утвореними атомами (рис. 9.5 ). Каналювання для високоенергетичних легких іонів (наприклад, іонів  $\text{He}^+$  з енергією в мегаелектрон-вольт), коли розмір конусів затінення малий в порівнянні з міжатомною відстанню, дає критичний кут, що залежить від атомних номерів випущеного іона і атома мішені  $z_1, z_2$ , енергії іона і міжатомної відстані уздовж ряду  $d$ :

$$\alpha_c \propto \sqrt{\frac{z_1 z_2}{E_0 d}}.$$

Критичний кут каналювання і критичний кут затінення мають багато спільного і є величинами одного порядку.

Особливість руху іона по каналу полягає в тому, що іон не може наблизитися до атомних ядер і зазнавати розсіювання на великі кути. Розсіювання з малими кутами приводять до осцилюючих траєкторій з довжиною хвилі порядку сотень ангстрем, і іон зазнає непружні взаємодії з електронами твердого тіла зі втратою енергії. Швидкість втрати енергії на

зіткнення  $\frac{dE}{dr}$  (stopping power), наприклад, для  $\text{He}^+$  з енергією  $E_0 = 1$  MeV у кремнії, щільність якого  $N = 5 \cdot 10^{22} \text{ ат/см}^2$ , дорівнює  $60 \frac{\text{эВ}}{10^{15} \text{ ат/см}^2}$ , тобто іон втрачає 60 eV при проходженні шару, який містить  $10^{15} \text{ ат/см}^2$  уздовж шляху в кремнії довжиною близько  $2 \text{ Å}$  [5, 7].

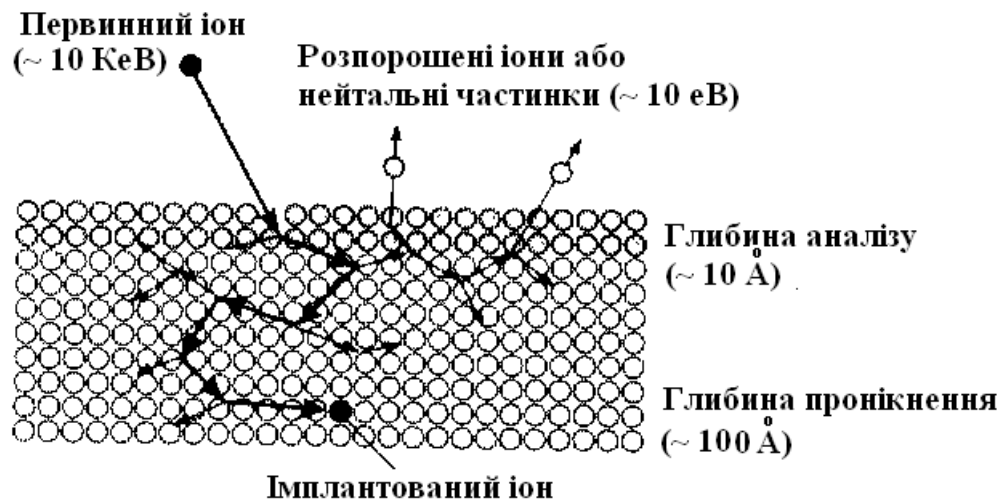


Рис. 9.6 Схема процесів, що виникають внаслідок проникнення іонів в глибину зразка

Крім пружних процесів, коли рух розсіяного іона або атома віддачі направлений поза зразком, енергетичний іон може проникнути вглиб зразка, втратити свою кінетичну енергію в серії непружних зіткнень з атомами і залишитися в об'ємі. У результаті певна кількість атомів речовини набувають енергії, достатньої, щоб змістити свої початкові положення і викликати каскад віддачі. Деякі з цих каскадів закінчуються на поверхні і змушують поверхневі атоми залишати поверхню або у вигляді атомів, або у вигляді позитивних чи негативних іонів. Такий процес видалення матеріалу з поверхні в результаті іонного бомбардування називають **розпиленням** (рис. 9.6.). Вихід розпилення – кількість розпорошених атомів на один випущений іон. У загальному випадку це складна функція маси, кінетичної енергії і кута падіння іона,

а також хімічного складу і кристалографічної орієнтації зразка. Також вихід розпилення залежить від маси іона і має яскраво виражений пік з кутами падіння  $70^\circ - 80^\circ$  для полікристалічних ізотропних зразків. Для монокристалів кутова залежність має більш складний вид.

Використання іонного розпилення було розглянуто вище в розділах, де розглянута вторинна іонна емісія (ВІМС, детектування та ідентифікація вторинних іонів, роз. IV) і в методах визначення хімічного складу поверхні із застосуванням РФЕС і ЕОС (розд. II, III). Іонне розпилення дозволяє досліджувати склад приповерхневої області зразка як функцію глибини. Цей метод називають також іонним профілюванням.

В процесі зіткнення з поверхнею твердого тіла іон по-різному взаємодіє з електронною системою поверхні. Цей процес може супроводжуватися електронним обміном, що приводить до зміни зарядового стану розглянутого іона, а саме: його нейтралізації/деіонізації, іонізації атомів мішені і емісії електронів. Процес нейтралізації здійснює істотний вплив на інтенсивність спектральних ліній, тому що нейтральні частинки не реєструються детектором. Емісію електронів можна приписати одному з двох можливих механізмів:

- кінетична емісія;
- потенціальна емісія.

Перший механізм пов'язаний з передачею певної кількості кінетичної енергії іона електрону в твердому тілі. Енергія іона повинна бути набагато більшою від енергії зв'язку електрона, щоб викликати іонізацію відповідного рівня. В цьому процесі істотні маса іона і його кінетична енергія, а не його «внутрішній» стан (хімічна будова, заряд, стан збудження). Атом мішені, збуджений кінетичною емісією, може релаксувати під дією емісії рентгенівського фотона або оже-електрона. Ці процеси використовують для аналізу поверхні в методах іонно-

стимульованої рентгенівської емісійної спектроскопії та іонно-стимульованої електронної оже-спектроскопії.

Для потенціальної емісії не потрібна кінетична енергія іона, вона переважає для відносно низьких швидкостей іона. В цьому випадку процеси пов'язані з обміном електроном між іоном і поверхнею, коли їх електронні хвильові функції перекриваються. Тут розглядають одноелектронні і двоелектронні процеси нейтралізації. До одноелектронних процесів відносять:

- резонансну нейтралізацію;
- резонансну іонізацію;
- квазірезонансну нейтралізацію.

До двоелектронних процесів відносять:

- оже-нейтралізацію;
- оже-релаксацію (Auger de-excitation).

**Резонансна нейтралізація** полягає в тунелюванні електрона з валентної зони поверхні у іон. У процесі резонансної нейтралізації беруть участь нелокалізовані валентні стани атома, і вона можлива на відстанях від поверхні близько  $5 \text{ \AA}$ .

**Резонансна іонізація** – процес, зворотний резонансній нейтралізації. У цьому процесі нейтралізована частинка стає знову іонізованою, коли електрон, що зайняв стан в налітаючій частинці вище рівня Фермі поверхні, зазнає тунелювання назад на поверхню.

**Квазірезонансна нейтралізація** відбувається, коли заповнений остовний рівень атомів поверхні за своїм енергетичним положенням близький до незаповнених станів в іоні. Наприклад, 5d рівні Pb (-24.8 eV - 22.2 eV) і 1s-рівень He (-24.6 eV). За умови, коли відстань між іоном і поверхнею дуже мала (порядку  $0.5 \text{ \AA}$ ), відбувається квазірезонансний обмін



електроном між цими рівнями, при цьому обмін можливий в обох напрямках. Конкуренція між квазірезонансною нейтралізацією і квазірезонансною іонізацією проявляється в ефекті осциляцій виходу іонів в експериментах з розсіюванням.

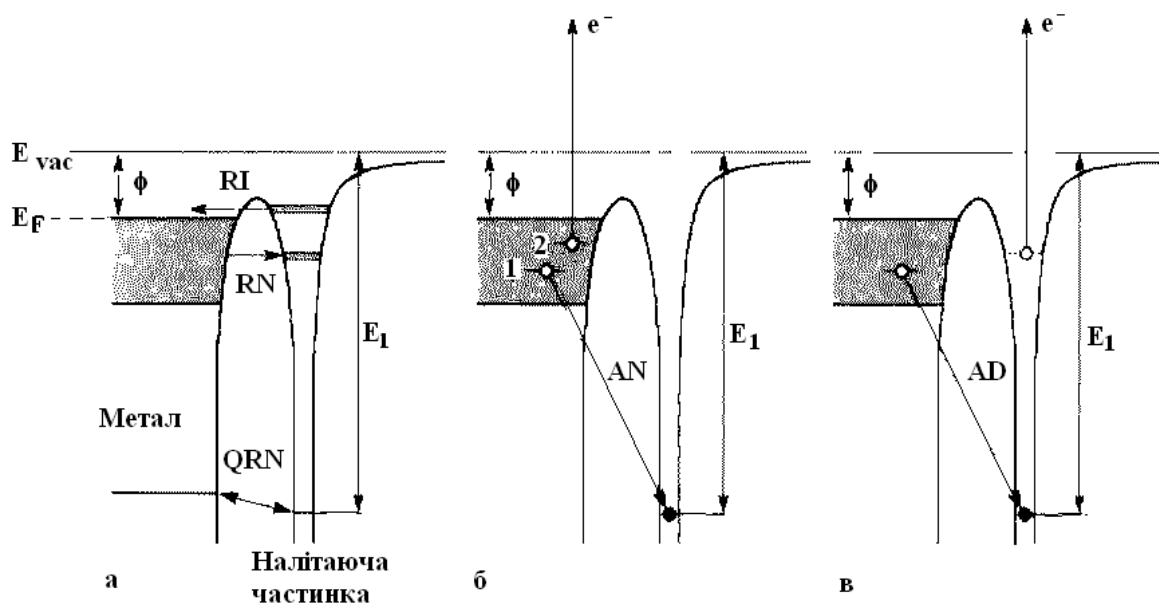


Рис. 9.7 Діаграма енергетичних рівнів, що ілюструє процеси обміну зарядом між твердим тілом і іоном: а – одноелектронні процеси резонансної нейтралізації (RN, resonance neutralization), резонансної іонізації (RI, resonance ionization) і квазірезонансної нейтралізації (QRN, quasi resonant neutralization); двоелектронні процеси: б – оже-нейтралізації (AN, Auger neutralization); в – оже-релаксації (AD, Auger de-excitation).  $E_F$  – рівень Фермі тв. тіла;  $E_{vac}$  – енергія електрона в вакуумі,  $\phi$  – робота виходу тв. тіла,  $E_1$  – енергія іонізації іона

**Оже-нейтралізація** здійснюється на відстанях порядку  $1-2 \text{ \AA}$ , в ній беруть участь два електрони. Перший електрон тунелює в іон і заповнює глибокий остовний рівень. Енергія, що вивільняється в цьому процесі, передається другому електрону поверхні, який випускається у вигляді оже-електрона за умови, що енергія іонізації іона більш ніж в два рази перевищує роботу виходу твердого тіла. Аналіз енергетичних спектрів випущених оже-електронів у разі оже-нейтралізації використовують в методі іонно-нейтралізаційної спектроскопії (ІНС) для вивчення щільності станів поверхні твердого тіла. Подробиці цього методу викладені в [4].

**Оже-релаксація** – процес, в якому частинка, що налітає є не іоном, а атомом у збудженому стані. Процес пов'язаний із заповненням основного рівня рухомого атома електроном твердого тіла і випусканням електрона із розсіювального атома, який знаходиться у збудженому стані. Оже-релаксація реалізується в разі бомбардування збудженими атомами He і відбувається на поверхнях, покритих адсорбатом.

Результуючу ефективність процесів електронного обміну у разі іонного розсіювання характеризують ймовірністю збереження іонного заряду (ion survival probability). Ця величина може змінюватися в широких межах залежно від умов розсіювання, і визначається речовиною іона (He, Ne, Ar, Li та ін.), роботою виходу досліджуваного матеріалу, а також ймовірністю здійснення вище зазначених процесів.

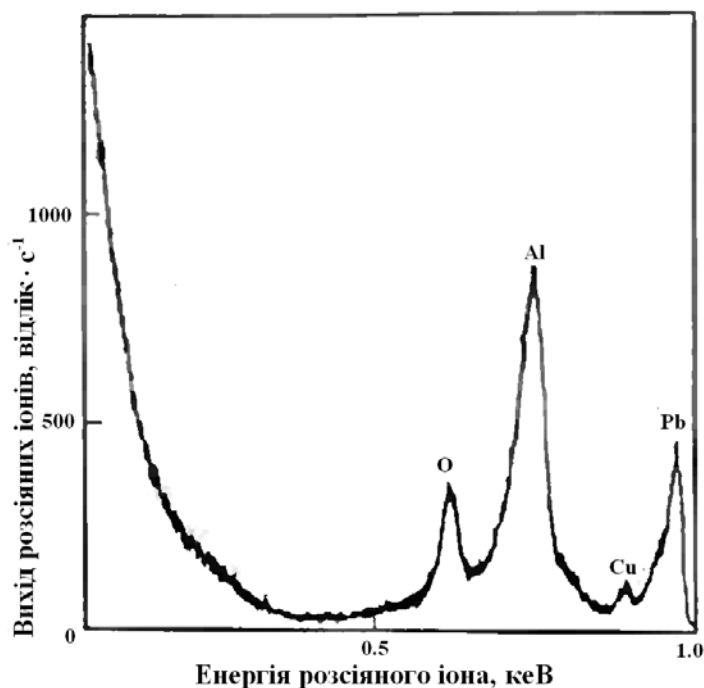
На рис. 9.7 схематично показані процеси обміну зарядом між твердим тілом і іоном.

## **9.2 Розсіювання повільних іонів**

У спектроскопії розсіювання повільних іонів (СРПІ) або просто спектроскопії іонного розсіювання (СІР, РПІ) використовують іони з енергією 1-20 кеВ. У процесі аналізу поверхні методом СРПІ реєструють енергії іонів, розсіяних під певним кутом поверхневими атомами зразка, які опроміненні монохроматичним колімованим пучком первинних іонів, що падають під певним кутом. Таким чином може бути отримана інформація щодо елементного складу поверхні (якісно і кількісно), і структури поверхневої решітки. Відмінною особливістю методу СРПІ є його висока поверхнева чутливість, великий переріз розсіювання і великий радіус конуса затінення (обидві величини порядку одного ангстрема). Це гарантує той факт, що більшість іонів не можуть проникнути на глибину

більш ніж кілька поверхневих шарів. Глибина зондування становить один-два атомних шару поверхні, це гарантує, що метод є поверхнево чутливим.

Процес розсіювання іонів було розглянуто вище без уточнення енергій первинного пучка іонів. Процес розсіювання повільних іонів за аналогією з розглянутою вище теорією досить точно описується кінематикою парного



**Рис. 9.8** Оглядовий спектр розсіювання повільних іонів з енергією 1 кеВ на поверхні сплаву

зіткнення двох куль. Для опису тонкої структури спектрів необхідно розглядати вплив навколишніх атомів і періодичність поверхневої решітки.

Додаткові акти непружного розсіяння іонів на атомі поверхні – на збудження електронів і іонізацію поверхневих атомів, які призводять до зсуву спектральної лінії –

можуть бути враховані введенням фактора непружних втрат енергії  $Q$ , від якого залежить коефіцієнт  $K$  – кінематичний фактор розсіювання [30]:

$$K = \frac{1}{(\mu+1)^2} \left[ \cos\theta \pm \left( \mu^2 - \sin^2\theta - \mu(1+\mu) \frac{Q}{E_0} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2, \quad (9.6)$$

де  $\mu = M/m$  – відношення мас атома-розсіювача і іона. Для енергій іонів  $E_0 \sim 1$  кеВ величина непружних втрат становить одиниці електрон-вольт ( $Q \ll E_0$ ) і не впливає на проведення аналізу елементного складу поверхні.

Непружні втрати можуть приводити до асиметрії спектральних ліній і появи сателітів, що може ускладнити розшифровку спектру розсіювання.

Вид спектру розсіяних повільних іонів  $\text{He}^+$  з енергією 1 кеВ на поверхні сплаву Al, Cu, Pb при куті розсіювання  $\theta = 90^\circ$  показаний на рис. 9.8. Спектр складається з окремих ліній пружно розсіяного пучка іонів  $\text{He}^+$  ( $m = 4$  а.е.м.), на атомах O ( $M \approx 16$  а.е.м.), Al ( $M \approx 27$  а.е.м.), Cu ( $M \approx 64$  а.е.м.), Pb ( $M \approx 207$  а.е.м.) з кінематичними факторами:

$$K_O = 0.447, K_{Al} = 0.625, K_{Cu} = 0.820, K_{Pb} = 0.941.$$

На спектрі видно, як плавно змінюється фон, пов'язаний із непружним розсіюванням іонів. Ширина піків розсіювання визначається такими чинниками:

- 1) розподілом за енергіями іонів в первинному пучку (ступінь їх не монохроматичності);
- 2) розбіжністю первинного пучка: з огляду на взаємне відштовхування іонів, неможливо створити строго паралельний іонний пучок;
- 3) кутом відбору розсіяних іонів і величиною роздільної здатності енергоаналізатора;
- 4) кінетичною енергією розсіяних іонів. Зі збільшенням енергії ширина піків зростає. Роздільна здатність за енергією і за масою визначається виразом [30]:

$$R_M = \frac{M}{\Delta M} = \frac{E}{\Delta E} = \frac{2\mu}{\mu+1} \left( \frac{\mu^2 + \sin^2 \theta - \cos \theta (\mu^2 - \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}}{\mu^2 - \sin^2 \theta + \cos \theta (\mu^2 - \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}}} \right)^2, \quad (9.7)$$

де  $\Delta M$ ,  $\Delta E$  – мінімальна різниця мас відліку розсіювачів і енергії розсіяних іонів, для яких дві лінії ще будуть розділятися. Залежність роздільної здатності за масою  $R_M$  від кута розсіювання  $\theta$  для іонів  $\text{He}^+$ , що розсіюються від поверхні Au ( $\mu = 49.2$ ), Mo ( $\mu = 24$ ) і Cu ( $\mu = 15.9$ )

показана на рис. 9.9, де показана теоретична залежність. Видно що:

1) значення  $R_M$  мале для малих кутів розсіювання, тому що в цьому випадку втрати енергії малі і всі піки збираються поблизу  $E_0$ ;

2) значення  $R_M$  зі зменшенням  $\mu$  зростають. Тому для поліпшення розділення необхідно використовувати більш важкі іони, але за таких умов через більш активне розпилення ними поверхні метод стає руйнівним;

3) зі зменшенням  $\mu$  скорочується область можливих кутів розсіювання, і метод може виявитися чутливим до елементів легше первинного іона, тому вигідно використовувати для розсіювання найлегші іони. А отже, неможливо одночасно досягти максимальної інтенсивності і найбільшого діапазону реєстрованих елементів.

Ідентифікація елементного складу поверхні твердого тіла визначається інтенсивністю спектральних ліній розсіяних іонів. Інтенсивність спектральних ліній розсіяних іонів визначається виразом:

$$I = I_0 N \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega_0 P_i, \quad (9.8)$$

де  $I_0$  – інтенсивність первинного пучка іонів,  $N$  – число атомів-розсіювачів на поверхні,  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  – диференціальний переріз розсіювання,  $\Omega_0$  – тілесний кут спостереження розсіяних іонів,  $P_i$  – ймовірність не змінити заряд іона після розсіювання, тобто ймовірність того, що не буде нейтралізації.

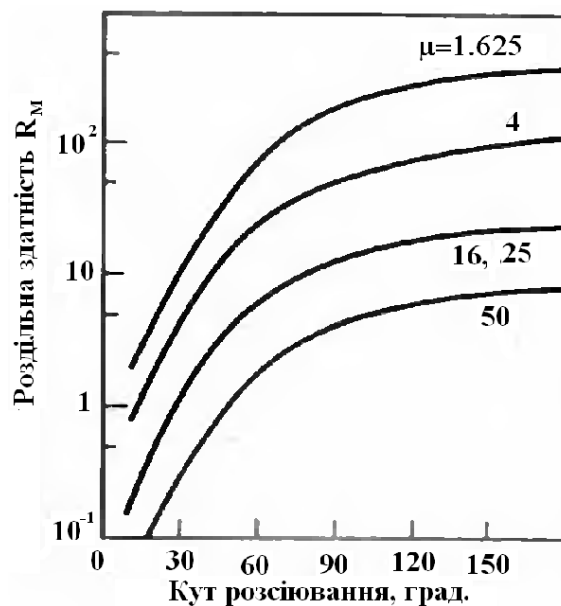


Рис. 9.9 Теоретична залежність роздільної здатності за масою від кута розсіювання для різних  $\mu$

Переріз розсіювання визначається потенціалом взаємодії іона і атома-розсіювача  $V(r)$  (див. розділ 9.1). На практиці для розсіювання повільних іонів використовують кулонівський потенціал вигляду (9.3):

$$V(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{r} \Phi(r), \quad (9.9)$$

з множниками, що описують екранування відштовхуючих ядер:

а) борівський екрануючий потенціал:

$$V(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{r} e^{-r/a}, \quad (9.10)$$

де  $a$  – радіус екранування,  $a = a_B \left( z_1^{2/3} + z_2^{2/3} \right)^{1/2}$ ;  $a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} \approx 0.53 \text{ \AA}$  – борівський радіус;

б) потенціал з функцією екранування Томаса–Фермі  $\phi(r/b)$ :

$$V_{TF}(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{r} \phi(r/b), \quad (9.11)$$

де:

$$\phi(y) = 0.35y + 0.55y^2 + 0.10y^{20}, \quad y = e^{-0.3r/b}; \quad b = 0.89a_B \left( z_1^{1/2} + z_2^{1/2} \right)^{-1/3} \sim 0.1 \text{ \AA};$$

в) потенціал Борна–Майєра

$$V_{BM}(r) = Ae^{-b/r}. \quad (9.12)$$

Цей потенціал не містить кулонівської частини, і застосовується для опису «м'якого» розсіювання, тобто для великих значень прицільного параметра і малих кутів розсіювання.

На інтенсивність спектральних ліній з використанням РПІ істотний вплив мають процеси нейтралізації – зміна зарядового стану іона, що розсіюється: його нейтралізація або можливість подальшої іонізації. Нейтралізація є однією з головних причин поверхневої чутливості методу.

Механізми нейтралізації розглянуті в розд. 9.1. Наведемо також співвідношення для повної ймовірності «виживання» іона під час розсіювання на поверхні:

$$P_i = \exp A \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{e^{-as}}{v_{\perp}} ds, \quad (9.13)$$

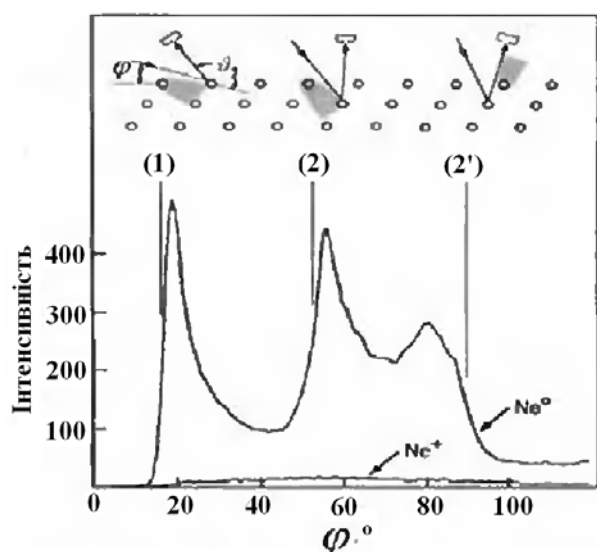
де  $r_{\min}$  – мінімальна відстань траєкторії руху іона від поверхні;  $v_{\perp}$  – нормальна до поверхні складова швидкості іона;  $A, a - \text{const}$ , величини яких приблизно дорівнюють значенням:  $A \approx 3 \cdot 10^{17} \text{ c}^{-1}$ ;  $a \approx 3 \text{ \AA}^{-1}$ ;  $s$  – ширина тунельного бар'єру. Розрахунки показують, що для іонів з енергією 1 кеВ  $P_i \leq 0.01$ , тобто з 100 випущених на поверхню іонів  $\text{He}^+$  99 нейтралізуються і лише один не змінює свій заряд. З виразу для  $P_i$  видно, що будь-який процес зменшення  $v_{\perp}$  призводить до збільшення ймовірності нейтралізації і зменшення  $P_i$ . Тому коли іон проникає вглиб поверхні атомних шарів зразка, ймовірність нейтралізації зростає, і частинки, що розсіюються, не дають вкладу в вимірюваний спектр. Це пояснює чутливість СРПІ до першого атомного шару поверхні.

Експериментальне підтвердження наявності ефектів нейтралізації і їх впливу на інтенсивність спектральних ліній розсіяних іонів від енергії первинного пучка, функція  $I = f(E_0)$ , а також інші експериментальні залежності, що пояснюють механізм нейтралізації, детально розглянуті в [4, 30].

Інформацію щодо атомної структури поверхні досліджуваного твердого тіла пов'язують із наявністю ефектів затінення, розглянутих у розд. 9.1. На рис. 9.10 показані експериментальні результати, що демонструють залежність інтенсивності ліній розсіювання від кута ковзання  $I(\varphi)$ . Отримана залежність дає можливість дослідити взаємне розташування атомів різних елементів в атомних площинах, коли кут

падіння змінюється. Зміна кута падіння змінює положення конуса затінення щодо інших атомів-розсіювачів, розташованих на різній глибині відносно першого шару (верхня вставка). Це дає можливість дізнатися про місцезнаходження адсорбованих на поверхні атомів – зверху атомного шару чи під ним.

Залежність інтенсивності розсіювання від азимутального кута дозволяє отримати інформацію щодо взаємного розміщення атомів в площині



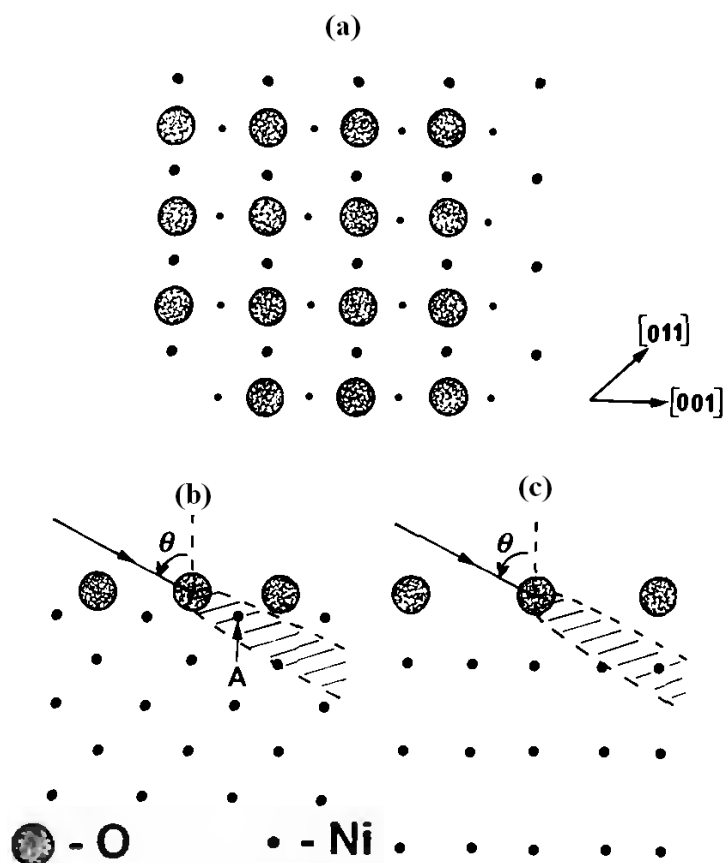
**Рис. 9.10 Залежність інтенсивності спектральної лінії розсіювання нейтральних атомів Ne і  $\text{Ne}^+$  з енергією 2 keV на поверхні Pt (111) від кута ковзання при фіксованому куті розсіювання  $\theta = 165^\circ$**

поверхні. Це демонструє рис. 9.11, який ілюструє структуру поверхні кристалічної решітки, утвореною атомами кисню на поверхні  $\text{Ni}(100)2 \times 2R45^\circ - \text{O}$ . З малими кутами падіння в залежності від азимутального кута всередині конуса затінення від атомів кисню можуть виявитися чи не виявитися атоми нікелю. З азимутальним кутом, відповідним напрямку [001] (b) всередині конуса затінення вияв-

ляються найближчі до кисню атоми першого атомного шару Ni, а для розсіювання уздовж напрямку [011] (c) затінення найближчих до кисню атомів Ni відсутнє [1].

Мають місце також ефекти багаторазового розсіювання в тому випадку, коли іон, що розсіюється, взаємодіє не з одним, а з декількома атомами поверхні. Найбільш яскраво цей ефект виражений для ковзного падіння іона, коли одноразове розсіювання малоімовірно.





**Рис. 9.11** Ефект затінення поверхневими атомами при розсіянні повільних іонів  $\text{Ar}^+$  з енергією 1 кеВ на поверхні Ni (100) з адсорбованими атомами кисню:  
 (а) – вид зверху; (б) – перетин вздовж напрямку [001], в якому має місце затінення атомів Ni, які є найближчими сусідами атомів O (відзначено стрілкою A);  
 (с) – перетин вздовж напрямку [011], в якому затінення атомів Ni відсутня

В спектрі СРПІ пік дворазового розсіювання завжди розташований з боку високих енергій відносно піку одноразового розсіяння, а його інтенсивність менша ніж інтенсивність піку одноразового розсіяння через збільшення ймовірності нейтралізації, тому що зростає час перебування іона поблизу поверхні.

Отже, спектроскопія розсіяння іонів повільної енергії може надати цікаву інформацію щодо елементного складу поверхні та її поверхневу структуру. Необхідно відмітити, що найбільш цікаві результати, як це виходить з теоретичного аналізу, слід очікувати з визначеним потенціалом взаємодії іона і атома-розсіювача  $V(r)$  за співвідношенням (9.9).

### 9.3 Експериментальна апаратура методу розсіювання повільних іонів

Джерелом іонів зазвичай використовують легкі інертні гази. Іонний струм в пучку як правило становить не більше 1 мкА для діаметрів 1-2 нм і енергій іонів 0.2-2.0 кеВ. Розкид за енергіями іонів в пучку джерела становить 5-10 еВ, розбіжність пучка порядку  $1^\circ$ .

Високі вимоги пред'являють до вакуумної системі і рівню вакууму, тому що цей метод має виняткову чутливість до поверхневих ефектів. Рівень вакууму повинен бути не гірше  $10^{-9}$  торр.

Роль аналізаторів розсіяних іонів виконують електростатичні аналізатори, наприклад, типу сферичного конденсатора, що працює на пропускання по відношенню енергії до заряду. У приладах для дослідження поверхні, оснащених низкою

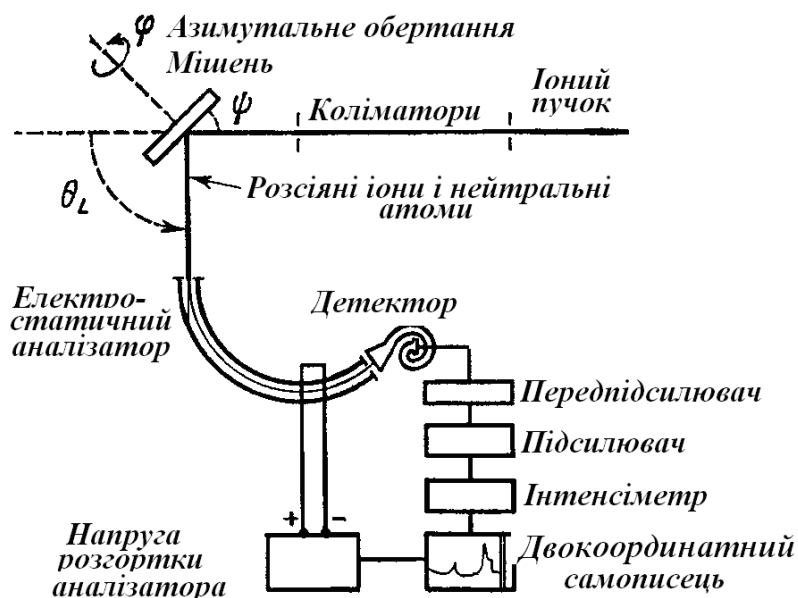


Рис. 9.12 Схема експерименту з розсіювання іонів

аналітичних методик, може використовуватися один і той же аналізатор як для електронної спектроскопії, так і для іонної спектроскопії з можливістю змінювати полярність. Схема експерименту з розсіювання іонів показана на рис. 9.12.

Отже, це найбільш поширена схема приладу, який може бути використаний в експериментах з розсіюванням повільних іонів.

## **9.4 Можливості та застосування методу розсіювання повільних іонів**

Більшість застосувань СРПІ пов'язані з визначенням складу і структури поверхні. Основні проблеми спектроскопії розсіювання повільних іонів пов'язані з такими процесами [34]:

1. Імовірність передачі заряду між поверхнею і іоном (нейтралізація іона) досить велика та істотна для іонів інертних газів.

2. Точна форма потенціалу взаємодії іона і атома мішені в загальному випадку невідома, що призводить до невизначеності в перерізі розсіювання і в розмірі конуса затінення.

3. Помітну роль відіграють ефекти багатократного розсіювання.

Можливість кількісного елементного аналізу залежить від перших двох факторів, тому неможливо встановити універсальну залежність між поверхневою масовою часткою елемента і інтенсивністю розсіяного іонного пучка. Отже, кількісний хімічний аналіз можна вважати оціночним. Для точних вимірювань у разі кількісного аналізу необхідно проводити градуйовані вимірювання з використанням стандартних зразків складу. Лінійна залежність виходу розсіювання від щільності атомів мішені забезпечується не завжди через малу глибину зондування [7].

Спектроскопія РПІ може бути успішно застосована для визначення ступеня покриття поверхні підкладки адсорбованими або обложеними атомами [30].

Для усунення вказаних вище складнощів замість іонів інертних газів використовують іони лужних металів, для яких ймовірність зберегти заряд близька до одиниці [34]. Ефектів багаторазового розсіювання можна уникнути, якщо використовувати геометрію розсіювання на кут  $180^\circ$ . Цей тип СРПІ називають спектроскопією іонного розсіювання прямого

зіткнення (CIPПЗ, impact-collision ion scattering spectroscopy, ICISS), приклади використання якого для структурного аналізу поверхні наведені авторами [34].

Автори [73] в спектрах непружного розсіяння повільних іонів, взаємодіючих з нанокластерами d-металів, виявили асиметрію ліній, пояснити яку вдалося за механізмом збудження e-h-пар малих енергій і великих імпульсів («інфрачервона катастрофа»). В результаті дослідження асиметрії встановлено, що індекси сингулярностей Андерсена, обумовлені електронним станом на поверхні і в об'ємі, мають різний характер поведінки в залежності від розміру нанокластерів.

За допомогою діагностики, заснованої на аналізі одноразового і дворазового розсіювання іонів аргону з енергіями порядку кілоелектрон-вольт, досліджена частка фракцій індію в зразку нітриду індію [74].

Авторами [30] описано використання методу СРПІ для дослідження наноструктур і поверхні твердого тіла, зокрема, електронної структури поверхневих надтонких ( $\sim 5$  нм) шарів з'єднання Hf на поверхні Si, спектрами розсіювання з енергією 300-900 еВ. Досліджена також початкова стадія окиснення Ni. Численні приклади використання СРПІ наведені в [4, 7].

## **9.5 Спектроскопія розсіювання швидких іонів**

**(спектроскопія резерфордівського зворотного розсіювання).**

### **Спектроскопія розсіювання іонів середніх енергій**

У спектроскопії розсіювання швидких іонів (СРШІ), яку називають ще спектроскопією резерфордівського зворотного розсіювання (СРЗР), використовують іони або протони з енергією порядку 1-3 МеВ. Для спектроскопії розсіювання іонів середніх енергій (СРІСЕ) використовують

іони з енергіями від 50 до 500 кеВ. Основні фізичні принципи цих методів ідентичні, проте, є певні відмінності [30, 34].

Особливості іонної спектроскопії в діапазоні енергій від сотень кілоелектронвольт до декількох мегаелектронвольт такі.

1. Переріз розсіювання малий, і, отже, конус затінення вузький порівняно з міжатомною відстанню. Наприклад, для іонів, що падають на поверхню Si, радіус конуса затінення  $R_s \approx 0.2 \text{ Å}$  для енергій порядку кілоелектронвольт, і  $R_s \approx 0.09 \text{ Å}$  для мегаелектронвольтових енергій.

2. Низька ймовірність нейтралізації.

3. Роль електронного екранування в потенціалі розсіювання слабка, і його можна описати простою кулонівською взаємодією. Наближення до простого кулонівського потенціалу тим краще, чим більша енергія іонів. Таке наближення є більш відповідним для резерфордівського зворотного розсіювання, ніж для спектроскопії розсіяння іонів середніх енергій.

4. Ефекти багаторазового розсіювання малі, і чим більша енергія первинних іонів, тим менш вірогідні ці ефекти.

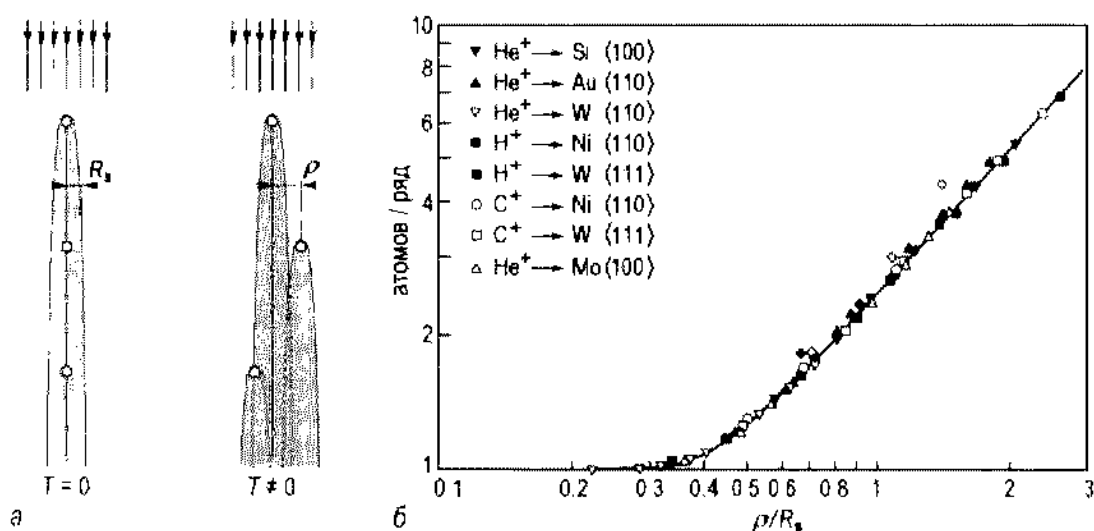


Рис. 9.13: а – схема ефекту затінення вздовж атомного ряду для нульової і ненульової температури; б – число атомів на ряд, видимих для випущеного пучка іонів як функції  $\rho/R_s$ , розраховано для великого набору комбінацій іон-мішень

Оскільки переріз розсіювання для високоенергетичних іонів малий, то іони проникають далеко вглиб зразка, і важливим додатком методу зворотного резерфордівського розсіювання є вивчення складу і структури зразка як функції глибини. Проте, ці методи стають чутливими до поверхні, коли первинний пучок орієнтований уздовж основних напрямків в кристалі, і внесок об'єму мінімізований за рахунок ефекту каналювання.

Нехай паралельний пучок первинних іонів падає на поверхню кристала уздовж напрямку каналювання. У випадку ідеальної решітки випущені іони бачать тільки атоми самого верхнього шару, а більш глибокі атоми уздовж рядів будуть екрановані, і не зможуть дати внесок у зворотне розсіювання. Вихід зворотного розсіювання іонів виражається числом видимих атомів на ряд, і в ідеальному випадку дорівнює одиниці. Температурні зміщення атомів з положення рівноваги «відкривають» більш глибоко розташовані атоми для іонного пучка. Тоді вихід зворотного розсіювання включає в себе в тому числі і вклади від більш глибоких шарів:

$$I = \sum P_i, \quad (9.14)$$

де  $P_i$  – ймовірність індивідуального прямого зіткнення іона з  $i$ -им атомом в атомному ряду. За визначенням,  $P_i = 1$ . Чим більше амплітуда коливань, в порівнянні з радіусом конуса затінення, тим вище внесок більш глибоких атомів, і вище вихід назад розсіяних іонів. Ілюструє сказане рис. 9.13. Тут  $\rho$  – амплітуда теплових коливань,  $R_s$  – радіус конуса затінення на міжатомній відстані.

В такому разі спектр розсіяних іонів пов'язаний тільки із розсіюванням на поверхні (без електронних втрат). Як і у випадку з розсіюванням повільних іонів, він складається з виразних піків для енергій, що визначаються умовами пружного зіткнення. Класичний приклад – спектр

розсіювання іонів  $\text{He}^+$  з енергією 2 MeV, випущених на зразок W (100) вздовж напрямку [100]. Вихід зворотного розсіювання від поверхні проявляється у вигляді поверхневого піку, енергетичне положення якого визначається умовою пружної взаємодії (9.1). В сторону більш низьких енергій від поверхневого піку видно плато, яке відповідає іонам, розсіяним від більш глибоких шарів в об'ємі зразка, і на своєму шляху вперед і назад втратили енергію на гальмування. Через ефект каналювання вихід цих іонів малий і становить  $\sim 0.01$  від виходу іонів в разі, коли кут їх падіння відрізняється від напрямку каналювання («випадковий» і «каналізований» спектри), рис. 9.14.

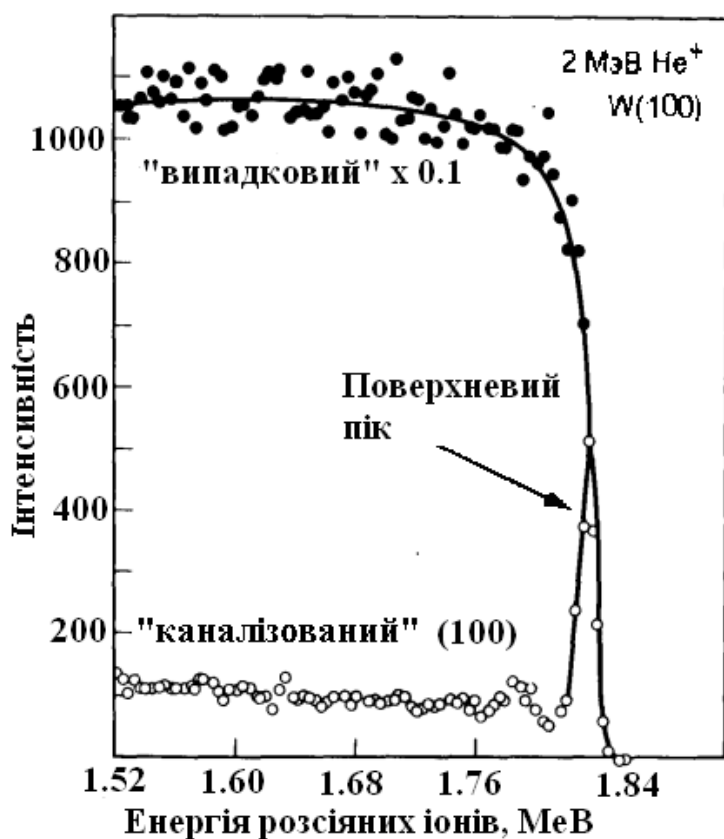


Рис. 9.14 Спектр резерфордівського розсіювання на кристалі W вздовж напрямку (100) («каналізований») і вздовж напрямку, відмінного від напрямку каналювання («випадковий» спектр)

Інформацію щодо структури поверхні можна отримати, розглядаючи інтенсивність поверхневого піку. Деякі прості приклади наведені на рис. 9.15. Спектри, помічені штриховою лінією (а), відповідають виходу зворотного розсіювання від кристала з ідеальною поверхнею. У разі відсутності теплових коливань інтенсивність поверхневого піку в ідеалі відповідає одному атому

на ряд. Для реконструйованої поверхні (б) верхні атоми зміщені, і

затемнення атомів другого шару неповне, що приводить до збільшення інтенсивності поверхневого піку (максимально в два рази по відношенню до інтенсивності від поверхні ідеального кристала). Для релаксованої поверхні, коли верхній шар зміщений в напрямку, перпендикулярному поверхні (в), інтенсивність піку, за умови нормального падіння, еквівалентна одному моношару. Релаксація проявляється, коли використовується падіння під кутом до поверхні, а конуси затінення поверхневих атомів зміщені по відношенню до атомних рядів в об'ємі. Наявність шару адсорбата (г) приводить до появи нового піку. Чутливість розсіювання до атомної маси уможлиблює розділення сигналів від підкладки і адсорбата.

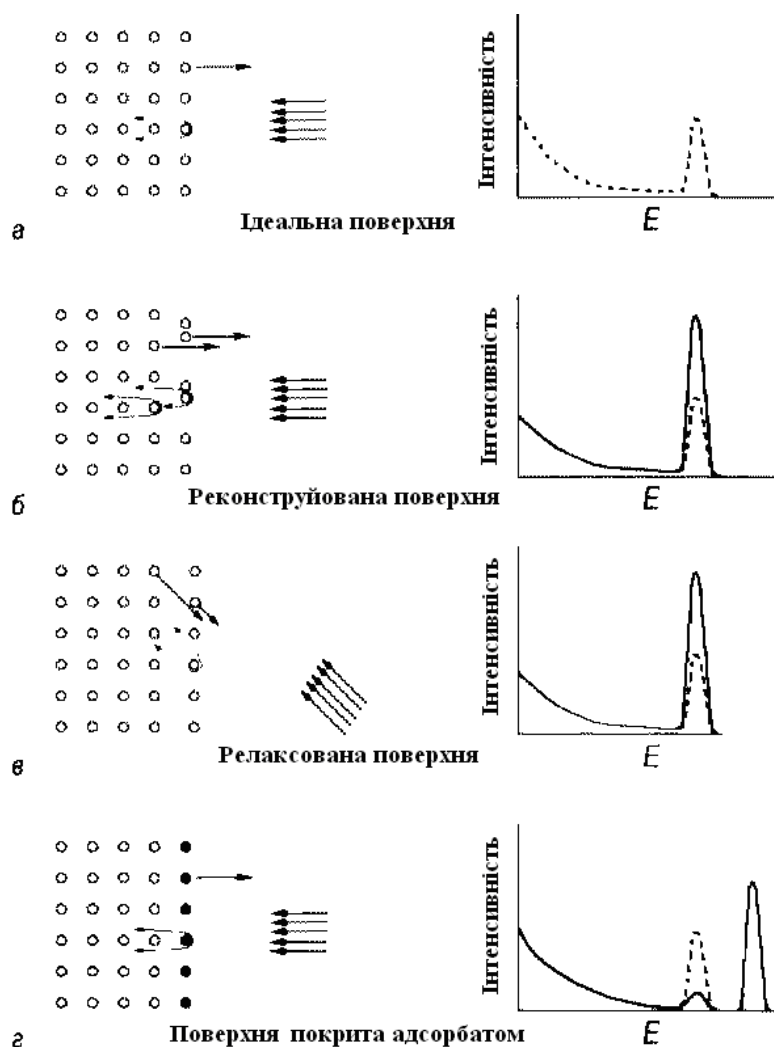


Рис. 9.15 Схематичне зображення спектрів зворотного розсіювання для різних поверхневих структур



Кількісне визначення структурних параметрів поверхні засноване на вимірюванні кутової залежності поверхневого піку. Первинний пучок іонів направляють так, щоб іони стикалися тільки з атомами першого і другого шарів, а атоми більш глибоких шарів затінені, і тільки два верхніх шари дають внесок в інтенсивність поверхневого піку. В цьому процесі іони, розсіяні від верхніх атомів, можуть залишати поверхню в будь-якому напрямку. Іони, розсіяні від другого шару, блокувані атомами першого шару. У цих напрямках спостерігаються мінімуми виходу зворотного розсіювання (поверхневі мінімуми блокування). Напрямок, в якому спостерігається поверхневий мінімум блокування, збігається з віссю, що проходить через атоми першого і другого шарів (рис. 9.16, а). Релаксація поверхні (зміна відстані між двома верхніми шарами) проявляється у зміщенні мінімуму відносно його положення для ідеальної поверхні. Ідеальне положення може бути визначено експериментально вимірюванням виходу іонів з меншою енергією, що відповідає розсіюванню в об'ємі (рис. 9.16, б, в). У цьому випадку мінімум блокування розміщений вздовж кристалографічного напрямку в об'ємі. Якщо кут напрямку об'ємної осі дорівнює  $\alpha$ , а його зміщення для поверхні  $\Delta\alpha$ , то релаксація  $\Delta d_{12}$  може бути обчислена таким чином:

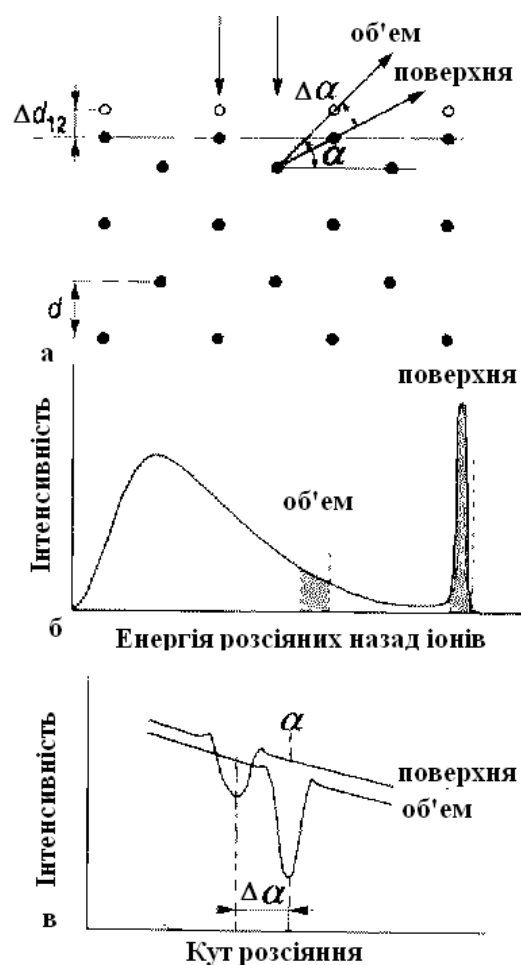


Рис. 9.16 Ілюстрація щодо методу визначення релаксації поверхні.

$$\frac{\Delta d_{12}}{d} = \frac{\operatorname{tg}(\alpha + \Delta\alpha)}{\operatorname{tg}\alpha} - 1.$$

Досліджуючи тонкі плівки, слід враховувати, що легкий високоенергетичний іон може проникнути глибоко всередину твердого тіла і розсіятися назад від атома, який знаходиться в глибині. Його втрачена енергія в цьому процесі є сумою двох процесів:

– безперервної втрати енергії в процесі руху вперед-назад у твердому тілі (втрата на гальмування  $dE/dr$ ). Швидкість втрати табульована для більшості матеріалів, і шкала енергій може бути перетворена в шкалу глибин.

– втрати енергії під час розсіювання. Величина цієї енергії залежить від маси атома, що розсіює. Отже, спектр зворотного розсіювання зразка

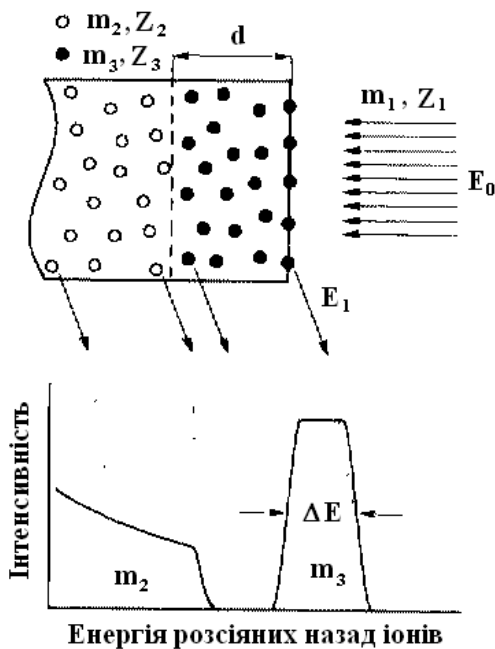


Рис. 9.17 Схема спектра іонів ( $m_1, Z_1, E_0$ ), розсіяних від зразка, що складається з підкладки ( $m_2, Z_2$ ) і плівки ( $m_3, Z_3$ ) товщиною  $d$

містить інформацію щодо його хімічного складу як функції глибини. Для тонкої плівки на підкладці товщиною  $d$  її спектр розсіювання виглядає як плато шириною  $\Delta E$  (рис. 9.17). Правий край плато відповідає іонам, розсіяним від атомів плівки з енергією  $E_1$ . Лівий край відповідає іонам, розсіяним від атомів плівки на межі поділу плівка-підкладка. Розсіювання від атомів підкладки відповідає правому краю сигналу від підкладки. Для резерфордівського зворотного розсіювання використовують

напівпровідникові детектори з розділенням 15 кеВ, що відповідає розділенню на глибині  $\sim 100 \text{ \AA}$ . Електростатичні аналізатори для

спектроскопії іонів середньої енергії мають розділення 500 еВ і краще для енергії іонів 100 кеВ, що уможлиблює розділення на глибині  $3 - 10 \text{ \AA}$ .

Методи дослідження поверхонь матеріалів з використанням СРШ (РЗР) наразі інтенсивно розвиваються. Приклади їх застосування розглянуті в ряді публікацій. Так, авторами роботи [75] наводиться опис експериментальної установки ТОКАМАК-2 для проведення ядерного мікроаналізу, заснованого на резерфордівському зворотному розсіянні і ядерних реакціях, з використанням ефекту каналювання. Як приклад використання цієї установки наведені результати дослідження складу і структури монокристалів MgO. Кількісний аналіз і розподіл іонів, імплантованих в монокристали MgO, проводили методом РЗР іонами  $^4\text{He}$  з енергією 1.5 MeV.

Необхідно додати, що форма енергетичного спектра РЗР залежить від елементного складу і структури. Їх можна класифікувати за чотирма найбільш поширеними типами [76].

1. Тонко-плівкові зразки з рівномірним розподілом атомів за товщиною. Зразок може складатися з поодинокієї плівки або набору плівок різного складу. Апаратурні спектри мають поодинокий сигнал або кілька сигналів, що належать атомам різних хімічних елементів (рис. 9.18, а). Якщо маси атомів зразка розрізняються несуттєво, відбувається накладення сигналів (рис. 9.18, б).

2. Масивні зразки, до складу яких входять атоми одного або декількох хімічних елементів, рівномірно розподілених за глибиною. Спектр містить одну або кілька сходинок (рис. 9.18, в). Висота сходинок залежить від масової частки атомів елементів.

3. Зразки з товстої підкладки, на поверхні яких розміщені плівки різного складу з рівномірним розподілом атомів за товщиною. Спектр зразків

складається із суцільного спектра атомів підкладки та окремих піків атомів плівки. Якщо маса атомів плівки менша, ніж у підкладці, піки атомів плівки накладаються на спектр атомів підкладки (рис. 9.18, г). Якщо атоми плівки важчі, ніж атоми підкладки, лінії атомів плівки відокремлені від спектра підкладки і знаходяться в області високих енергій розсіяних іонів.

4. Зразки, склад яких змінюється за глибиною. До таких зразків відносять масивні зразки з неоднорідною розподілу масових часток атомів домішки за глибиною, і тонко-плівкові структури, які зазнали різних впливів: відпалу, електронного та іонного опромінення. Характерний спектр представлений на рис. 9.18, д. Аналіз такого спектру потребує використання спеціальних методів обробки. Літерою К на рис. 9.18 позначений кінематичний фактор (К-фактор) розсіювання. К-фактор для різних і-тих елементів і умов експерименту можна знайти в літературі [102].

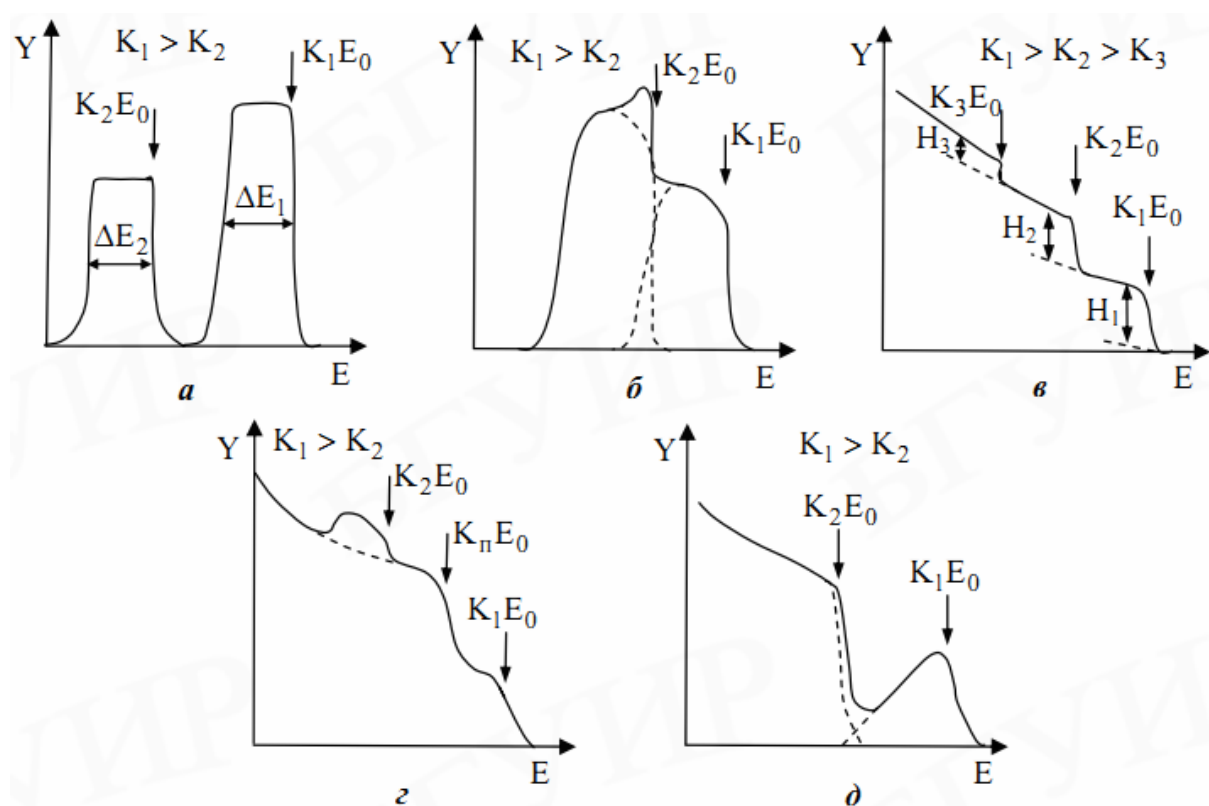
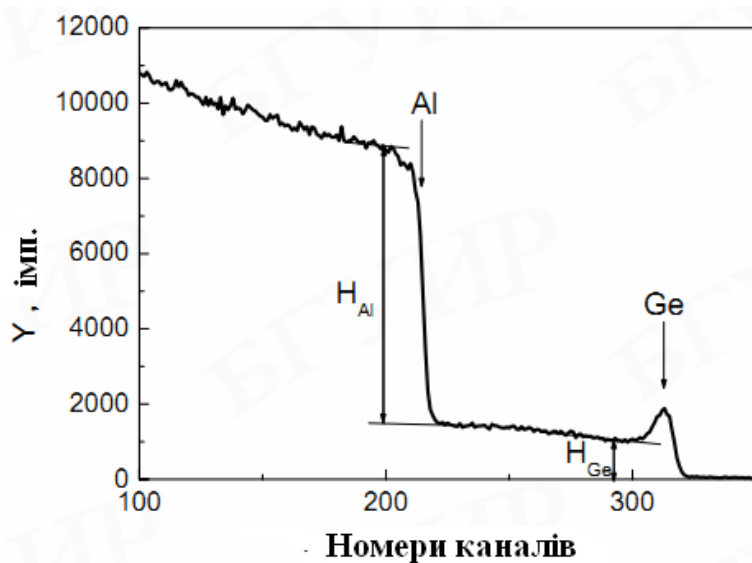


Рис. 9.18 Основні типи спектрів РЗР іонів. К– кінематичний фактор елементів підкладки,  $\Delta E$  – ширина лінії на половині висоти сигналу



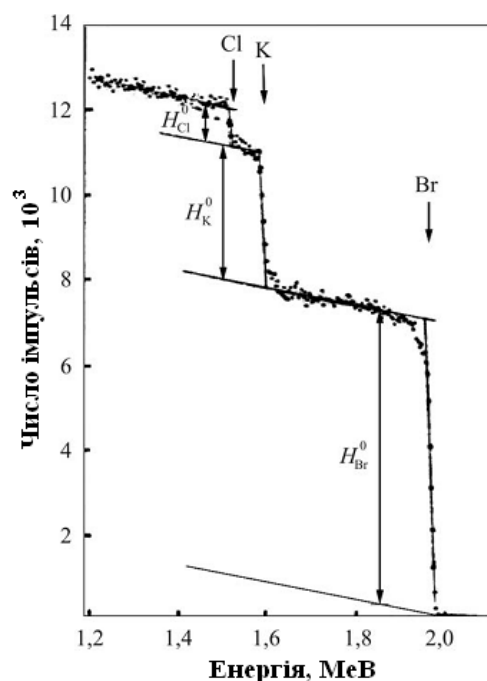
**Рис. 9.19** Експериментальний спектр РЗР іонів з енергією 2 MeV від поверхні фольги сплаву Al-Ge

Як приклад описано [76] визначення кількісного складу сплаву Al-Ge, його експериментальний спектр розсіювання показаний на рис. 9.19.

Методи якісного та кількісного аналізу результатів РЗР описані авторами [77]. Розглянуто приклад кількіс-

ного елементного аналізу спектра назад розсіяних іонів гелію з енергією 2.4 MeV від сполуки  $KCl_{1-\alpha}Br_{\alpha}$  для кутів падіння  $\theta_1 = 0^\circ$ , кутів розсіювання  $\theta_2 = 170^\circ$ . Спектр показаний на рис 9.20.

Розглянуті також питання визначення товщини шару за умови її малості, тобто для знехтуваних втрат енергії в плівці у випадку, коли розглядається модель одноразового розсіювання на прикладі плівки  $SiO_2$ , яка знаходиться на підкладці з Si, з розсіюванням іонів гелію з енергією 2 MeV. Показаний приклад аналізу монокристалів методом РЗР для вивчення досконалості його структур. Метод уможливорює також визначення кількості дефектів та їх просторовий розподіл і



**Рис. 9.20** Спектр РЗР від зразка сполуки  $KCl_{1-\alpha}Br_{\alpha}$

локалізацію в елементарній комірці. Оскільки первинні падаючі іони мають велику енергію (2 MeV), таку можливість надає метод каналювання.

Таблиця порівняння основних характеристик методів розсіювання повільних і швидких іонів розроблена авторами [30], табл. 9.1. Ефективна нейтралізація і велика ширина конуса затінення – основна причина поверхневої чутливості методу СРПІ. Тому метод СРШІ є об’ємним методом дослідження і в основному використовується для аналізу приповерхневих областей твердого тіла. Однак у разі використання ефекту каналювання для падіння іонів в напрямку кристалічних осей кристала, що супроводжується появою гострого піку розсіювання на атомах першого шару, він може бути використаний для дослідження поверхневих шарів.

**Таблиця 9.1 Порівняльні характеристики методів СРПІ і СРШІ**

<b>Характеристика</b>	<b>СРПІ</b>	<b>СРШІ</b>
Енергія первинних іонів	0.2 – 2.0 кеВ	0.1–0.2 MeV
Глибина аналізованого шару	1–2 ML: аналіз першого атомного шару	Сотні нанометрів: аналіз товщини тонких плівок, профілі концентрації
Ширина ліній	10–50 еВ, пружно розсіяні іони	Сотні еВ, істотний внесок непружного розсіяння
Ефект нейтралізації	До 99 % первинного пучка	Практично відсутня
Чутливість	$10^{-4} - 10^{-3}$ ML	$10^{-2} - 10^{-1}$ ML
Отримана інформація	Елементний склад, структура поверхневої кристалічної решітки, характер росту конденсату, хімічний склад (в ряді випадків)	Товщина тонких плівок, профіль концентрації за глибиною, структура (аморфний/кристалічний)

Отже, методи розсіяння іонів можуть бути використані в широкому діапазоні енергій для різних типів матеріалів. Вони здатні давати інформацію щодо елементного складу поверхонь і геометрії розміщення атомів в структурі решіток.

## Питання для самоконтролю

1. Як поділяються методи розсіювання іонів в залежності від енергії первинного пучка?
2. З яких міркувань можна знайти енергії та кути розльоту іона, який налітає на атоми віддачі? Чому для опису взаємодії іона з поверхнею застосовують модель твердих сфер? Які уточнення вносять для більш правильного опису взаємодії?
3. Що таке конус затемнення і як він утворюється? Як пов'язані ефект блокування і конус затінення? Як створюється блокування?
4. Опишіть ефект каналювання. Якими параметрами обумовлене це явище? В чому особливість руху іона по каналу?
5. Якими явищами супроводжуються непружні взаємодії первинного іона із зразком? Що таке вихід розпилення? Ще які процеси відбуваються у разі зіткнення іона з поверхнею твердого тіла? Що таке електронний обмін та емісія електронів (кінетична і потенціальна)?
6. Опишіть процеси одно-електронної і двох-електронної нейтралізації, резонансної та квазі-резонансної нейтралізації, а також оже-нейтралізації і оже-релаксації.
7. У чому особливості розсіювання повільних іонів (СРПІ)? Як виглядає спектр розсіювання повільних іонів, якими чинниками визначається ширина піків розсіювання?
8. Що необхідно враховувати для визначення елементного складу поверхні твердого тіла?
9. Як в експериментах проявляються ефекти затінення та що дає зміна кута падіння? Де застосовують СПІ, у чому проблеми метода?
10. Перелічить особливості розсіяння іонів швидких та середніх енергій. В чому їх схожість та відмінності? Який вигляд має спектр розсіяння

швидких іонів? Що дає вимірювання кутової залежності поверхневого піку? Яку інформацію містить спектр зворотного розсіювання зразка?

11. Від чого залежить форма енергетичного спектра РЗР? Перелічіть найбільш поширені типи форм. Чім вони відрізняються?



## СПИСОК ПОСИЛАНЬ

1. Праттон М. Введение в физику поверхности: курс лекций аспирантам / М. Праттон. – Ижевск: РХД, 2000. – 256 с.
2. Современные методы исследования твёрдых тел: фотоэлектронная спектроскопия и дифракция, СТМ-микроскопия / сост. Кузнецов М.В. – Екатеринбург: Институт химии поверхности твёрдого тела УРО РАН, 2010. – 43 с.
3. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: монография / ред. Д. Бриггс, М.П. Сих. – М.: Мир. 1987. – 598 с.
4. Вудрах Д. Современные методы исследования поверхности: монография / Д. Вудрах, Т. Делчер. – М.: Мир. 1989. – 564 с.
5. Фелдман Л. Основы анализа поверхности и тонких плёнок: монография / Л. Фелдман, Д. Майер М. – М., Мир. 1989. – 344 с.
6. Физические методы исследования в химии. Методы исследования поверхности в схемах и графиках / сост. Свиридов Д.В. – Белгород: Белгородский университет. 2010. – 81 с.
7. Методы анализа поверхности: монография / ред. А. Зандерна. – М.: Мир, 1979. – 582 с.
8. Карлсон Т. Фотоэлектронная и оже-электронная спектроскопия: монография / Т. Карлсон. – Л.: Машиностроение, 1981. – 431 с.
9. Joyes P. Ion Surface Interactions, Sputtering and Related Phenomena . Ed. by R. Behrisch et. al / P. Joyes.– London: Gordon–Breach, 1973. – p. 139.
10. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. В 2 книгах: монография / Дж. Гоулдстейн [и др.]. – М.: Мир, 1984. – 950 с.
11. Bertin E.P. Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis / Bertin E.P. – New-York – London: Plenum Press, 1975. – 1075 pp.

12. Афонин В.П. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ: монография / В.П. Афонин, Т.Н. Гуничева, Л.Ф. Пискунова. – Новосибирск: Наука, 1984. – 225 с.
14. Castaing R. Application des sondes electronique a une methode d'analyse ponctuelle chimique et cristallographique: Ph D Thesis: / R. Castaing. – University of Paris, 1951.
15. Philiber I. A Method for Calculating the Absorption Corrections in Electron Probe Microanalysis / I. Philiber // Proc. 3<sup>rd</sup> Inter. Symp. X-Ray Optics and X-Ray Microanalysis. – New-York: 1963. Acad. Press, – p. 379 - 392.
16. Duncumb P. Progress in the Calculation of Stopping Power and Backscatter Effects / P. Duncumb, S. J. B. Reed // Ed. by K.F.J. Heinrich. Quantitative Electron Probe Microanalysis. – Washington: 1968. – National Bureau of Standards Spec. Pub. 298 – p.133.
17. Reeds S.J.B. Characteristic fluorescence corrections in electron-probe microanalysis / S.J.B. Reeds // Brit. J. Appl. Phys. 1965. – V. 16. № 7. – p. 913.
18. Henoc J. In Quantitative Electron Probe Microanalysis / J. Henoc // Ed. by K.F.J. Heinrich. – Washington, 1968. – National Bureau of Standards Spec. Pub. 298. – p. 197.
19. Criss J.W. In The Electron Microprobe / J.W.Criss, Birke L.S // Eds. by T.D. McKinley, K.J. Heinrich, D.B. Wittry. – New-York.1966. – John Wiley. – p. 127.
20. Криштал М.М. Сканирующая электронная микроскопия и рентгено-спектральный микроанализ в примерах практического применения / М.М.Криштал [и др.]. – М.: Техносфера, 2009. – 210 с.
21. Суворов Э.В. Методы исследования реальной структуры и состава материалов: учебно-методический комплекс дисциплины / Э.В.Суворов. – М.: МИССИС, 2010 – 163 с.
22. Вайнштейн. Б.К. Современная кристаллография: монография. Т.1 /

Б.К. Вайнштейн. – М.: Наука, 1979. – 395 с.

23. Чеченин Н.Г. Просвечивающая электронная микроскопия: курс лекций / Н.Г. Чеченин. – режим доступа: danp.sinp.msu.ru

24. Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982.– 632 с.

25. Нефёдов С.А. Основы просвечивающей электронной микроскопии: учебник / С.А. Нефёдов.– Самара: Самарский Университет. 2004. – 244 с.

26. Вайнштейн Б.Л. Структурная электронография: монография / Б.Л. Вайнштейн. – М.: АН СССР, 1956.– 340 с.

27. Власов А.И. Электронная микроскопия: учебно-методический комплекс дисциплины «Наноинженерия» / А.И. Власов, К.А. Елсуков, И.А. Косолапов. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. – 166 с.

28. Пинес Б.Я. Лекции по структурному анализу: учебник / Б.Я. Пинес. – Харьков: ХГУ, 1967. – 476 с.

29. Бехштедт Ф. Поверхности и границы раздела полупроводников: монография / Ф. Бехштедт, Р. Эндерлайн. – М.: Мир, 1990.– 445 с.

30. Троян В.И. Физические основы методов исследования поверхности твёрдого тела: учебное пособие / В.И. Троян, М.А. Пушкин, В.Д. Борман, В.М. Тронин. – М.: МИФИ. 2008.– 260 с.

31. Андронов А.Н. Изучение структуры поверхности методом дифракции медленных электронов (ДМЭ): учебное пособие / А.Н. Андронов, М.А. Пронина. – Санкт-Петербург: СПбГТУ, 1997. – 48 с.

32. Спектроскопия и дифракция электронов при исследовании поверхности твёрдых тел: монография / В.Р. Кулешов [и др.]. – М.: Наука, 1985. – 285 с.

33. Каули Дж. Физика дифракции / Дж. Каули. – М.: Мир, 1979. – 432 с.

34. Введение в физику поверхности: монография / К. Оура [и др.]; ред.

В.И. Сергиенко. – М.: Наука, 2006. – 490 с.

35. Зенгуил Э. Физика поверхности: монография / Э. Зенгуил. – М.: Мир, 1990. – 536 с.

36. Структурные изменения на поверхностях фольг вольфрама под действием одноосного растяжения / В.Е. Корсуков [и др.] // Физика тв. тела. – 2017. – Т. 59. вып. 2. – С. 308-311.

37. Сканирующая туннельная микроскопия фазовых переходов в адсорбированных плёнках висмута: система Bi/Si (111). / Р.З. Бахтизин, Ч. Пак, Т. Хахисума, Т. Сакарай // ЖТФ. – 1994. – Т.64. вып. 8. – с.113-122.

38. Maksim P. A., Beely J.L. // Surf. Sci. – 1984. – V. 140. – p.1-12.

39. Ino S. Some New Techniques in Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) Application to Surface Structure Studies / S.Ino //Jap. J. Appl. Phys. – 1977. – V. 16. – p. 881-908.

40. Dynamics of Film Growth of GaAs by MBE from RHEED Observations / J.H. Neave, B.A. Joyce, P.J. Dobson, N. Norton // Appl. Phys. A. – 1983. –V. 31. – p. 1-8.

42. Дедкова Е.Г. Приборы и методы зондовой микроскопии / Е.Г. Дедкова, А.А. Чуприк, И.И. Бобринский, В.К. Неволин. – М.: МФТИ, 2011. – 160 с.

43. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учебник / В.Л. Миронов. – М.: Техносфера, 2004. – 145 с.

44. Биннинг Г. Сканирующая туннельная микроскопия – от рождения к юности / Г. Биннинг, Г. Рорер. // УФН. –1988. – Т. 154. вып. 2. – с. 261-278.

45. Зотов А.В. Введение в сканирующую туннельную микроскопию: учебное пособие / А.В. Зотов, А.А. Саранин. – Владивосток: ДГУ, 2002. – 61 с.

46. Hamers R.J. STM on Semiconductors / R.J. Hamers // Scanning Tunneling Microscopy I. Ed. by H-J Güntherodt and R. Wiesendanger. – Berlin:

Springer-Verlag, 1992. – p. 83-129

47. Kubby J.A. Scanning Tunneling Microscope of Semiconductor Surface / J.A. Kubby, J.J Boland // Surf. Sci. Rep. –1996. – Т. 26. – p. 61-204.

48. Crommie M.F. Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas / M.F. Crommie, C.P. Lutz, D.M. Eigler // Nature. – 1993. – V. 363. – p. 524-527.

49. Diffusions by Bond Hopping of Hydrogen Atoms on the Si (111)–7x7 Surface / R.L. Lo, M.S. Ho, I.S. Hwang, T.T. Tsong // Phys. Rev. – 1998. – B 58(15). – pp. 9867-9875.

50. Веденеев А.Д. Структурные превращения в слое атомов йода, адсорбированных на поверхности Ga As (001)–4x2/c(8x2). / А.Д. Веденеев, К.Т. Ельцов // Труды института общей физики им. А.Н. Прохорова РАН, – 2010. – Т. 66 – с. 169-192.

51. Кузин А.Ю. Особенности применения реконструированной поверхности кремния для калибровки СТМ при измерении геометрических параметров объектов / А.Ю. Кузин, П.А. Тодуа, В.И. Панов, А.И. Орешкин // Труды МФТИ, – 2012. – Т. 4. №3. – с. 91-98.

52. Макаров Г.Н. Применение лазеров в нанотехнологии получения наночастиц и наноструктур методом лазерной абляции и ядерной нанолитографии / Г.Н.Макаров // УФН, – 2013. – Т. 183. №7. – с. 673-718.

53. Карпухин С.Д. Атомно-силовая микроскопия: учебное пособие / С.Д. Карпухин, Ю.А. Быков. – М.: МГТУ им. Н. Баумана, 2012. – 133 с.

54. Смирнов Е.В. Сканирующая микроскопия в измерениях нанообъектов / Е.В. Смирнов. // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2013. – вып. 6. – с. 1-15.

55. Суслов А.А. Сканирующие зондовые микроскопы (обзор) / А.А. Суслов, С.А. Чижик. // Материалы, технологии, инструменты. – 1997. – №3. – с. 78-89.

56. Современные методы исследования конденсированных материалов. Курс лекций: Минск: БГУ, физический факультет – 2001. – 78 с.

57. Liu G-Y. Nanofabrication of self-assembled monolayers using scanning probe lithography / Liu G-Y., Xu S., Qian Y. // Acc. Chem. Res. – 2000. – Jul 33 (7). pp. 457-466.

58. Тютюнников С.И. Атомно-силовая микроскопия золотых наноструктурированных плёнок после их облучения мощным импульсным СВЧ-излучением / С.И. Тютюнников, А.В. Шуленина, Ш.А. Крячко. // Письма в ЭЧАЯ. – 2012. – Т.9. № 171. – с.100-111.

59. Ларичев Т.А. Атомно-силовая микроскопия в исследовании наноразмерных частиц / Т.А. Ларичев [и др.] // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – с. 77-80.

60. Мошников В.А. Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики: учебное пособие / В.А. Мошников, Ю.М. Спивак – С-Пб.: СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2009. – 83 с.

61. Данилов А.И. Сканирующая туннельная микроскопия в электрохимии поверхности: обзор / А.И. Данилов // Успехи химии. – 1995. – 64 (8). – с. 818-833.

62. Няпшаев И.А. Атомно-силовая микроскопия супрамолекулярной организации и прочностных свойств ультратонких плёнок полисилоксановых блок-сополимеров / И.А. Няпшаев, А.В. Анкудимов, А.П. Возняковский // ФТТ. – 2011. – Т. 58. вып. 9. – с. 1783-1790.

63. Martin Y. Magnetic imaging by «Force Microscopy» with 1000 Å Resolutions / Martin Y., Wicramasinghe H.K. // Appl. Phys. Lett. – 1987. – V. 50. №20. – pp. 1452-1457.

64. Rugar D. Magnetic Force Microscopy: General Principal and Application to Longitudinal Recording Media / Rugar D., Mastrian H., Gnetter P., et al. // J. Appl. Phys. – 1990. – V. 68. №3. – pp. 1169-1182.

65. Михайловский И.М. Сверхвысокоразрешающая электронная микроскопия: наблюдение атомных орбиталей углеродистых моноатомных цепочек / И.М. Михайловский [и др.] // Вопросы атомной науки и технологии. – 2009. – № 6. – с. 3-11.

66. Бернацкий Д.П. Полевая эмиссионная микроскопия науглероженного рения / Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов // Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе – 2017. – № 4. – с. 59-62. – Режим доступа: <http://pti-nt.ru>.

67. Бернацкий Д.П. Полевая эмиссионная микроскопия поверхности полевого эмиттера на основе Ir-C-Cr / Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов // Письма в ЖТФ. – 2013. – Т. 39. В. 23. – с. 8-12.

68. Gomer R. J. J. Adsorption and Diffusion of Inert Gases on Tungsten / Gomer R. J. J. // J. Chem. Phys. – 1958. – Vol. 29. – pp. 441- 443.

69. Дудка О.В. Эрозия поверхности игольчатых нанокристаллов под действием бомбардировки ионами инертных газов / О.В. Дудка [и др.] // Металлофизика. Новейшие технологии. – 2013. – Т. 35. № 3. – с. 407-418.

70. Бернацкий Д.П. Полевая десорбция атомов цезия с наноструктурированной поверхности рения / Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. // Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов». – Тверь, 2017. – Вып. 9. – с. 89-93. Режим доступа: [www.phychemmaspetr.ru](http://www.phychemmaspetr.ru).

71. Мюллер Э.В. Полевая ионная микроскопия. Полевая ионизация и полевое испарение: монография / Э.В. Мюллер, Т.Т Цонг. – М., Наука. Физматлит. – 1989. – 220 с.

72. Linsmeier Ch. Ion Scattering and Auger Electron Spectroscopy Analysis of Alumina-Supported Rhodium Model Catalyst. / Linsmeier Ch., Knozinger H., Taglaner E. // Surface Sci. – 1992. – V. 275. – pp. 101-113.

73. Борман, В.Д. Сингулярность в спектрах рассеяния медленных ионов на нанокластерах металлов / В.Д. Борман, В.В. Лебедько, М.А. Пушкин, Ю.И. Смуров [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2004. – Т. 80. В.8. – с. 633-638. Режим доступа: <http://mi.mat-hnet.ru/jetp2153>.

74. Бабенко П.Ф. Диагностика кластеров In в нитриде индия методом спектроскопии медленных рассеянных ионов / П.Ф. Бабенко, А.П. Шергин // Известия РАН. Серия физическая. – 2002. – Т. 76. №5. – с. 602-604.

75. Крючков Ю.Ю. Разработка и применение методов спектроскопии обратного рассеяния быстрых ионов для анализа состава и структуры ионно-облучённых слоёв диэлектриков / Ю.Ю. Крючков [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2000. – 303(3). – с. 12-21.

76. Ташлыкова-Бушкевич И.И. Метод резерфордовского обратного рассеяния при анализе состава твёрдых тел: учебно-методическое пособие / И.И. Ташлыкова-Бушкевич. – Минск: БГУИИ и РЭ. 2003. – 52 с.

77. Углов В.В. Методы анализа элементного состава поверхностных слоёв / В.В. Углов, Н.Н. Черенда, В.М. Анищик. – Минск: БГУ. 2007. – 168 с.

78. Киселёв В.Ф. Основы физики поверхности твёрдого тела: учебник / В.Ф. Киселёв, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев. – М.: 1999. МГУ. – 295 с.

79. Николичев Д.Е. Анализ твёрдотельных гетеронаносистем методом РФЭС: учебно-методическое пособие / Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, С.И. Суродин, Р.Н. Крюков. – Н.Новгород: 2013. ННГУ им. Н.И. Лобачевского. – 51 с.

80. Гуляев А.И. Исследование полимерных материалов методом РФЭС / А.И. Гуляев // Труды ВИАМ. – 2017. – №7. – с.1-11. Режим доступа: [viam-works.ru/ru/articles?art-id=117](http://viam-works.ru/ru/articles?art-id=117)

81. Щукарёв А.В. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия в исследованиях легколетучих соединений, жидкостей и границы раздела



твёрдого тела-раствор / А.В. Щукарёв // Вестник СПбГУ. – 2005. – Сер. 4. Вып. 2. – с. 60-73.

82. Тетерин Ю.А. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия фосфида FeP / Ю.А. Тетерин [и др.] // ЖЭТФ. – 2017. – Т. 151. Вып. 2. – с. 293-304.

83. Стервоедов А.Н. РФЭС исследование наноразмерных плёнок  $TiN_xO_y$ , получаемых методом ионно-лучевого распыления / А.Н. Стервоедов, В.М. Береснев // Вісник Харківського Університету. – 2010. – № 887. – с. 104-109.

84. Брандон Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля: учебник - монография / Д. Брандон, У. Каплан. – М., Техносфера. 2004. – 377 с.

85. Берковиц В.Л. Электронная оже-спектроскопия и спектроскопия анизотропного отражения монослойных нитридных плёнок на поверхности (001) кристаллов GaAs и GaSb / В.Л. Берковиц, А.Б. Гордеева, Т.В. Львова, В.П. Улин // Физика и техника полупроводников. – 2012. Т. 46. Вып. 11. – с. 1463-1467.

86. Тошкович Д. Оже-электронная и фотоэлектронная спектроскопия пассивирующей плёнки на белой жести / Д. Тошкович, М.Б. Райнович // Электронная обработка материалов. – 2003. – № 5. – с. 58-66.

87. Ашхотов О.Г. Оже-электронная спектроскопия электронно-стимулированной адсорбции кислорода на поверхности поликристаллического алюминия / О.Г. Ашхотов, И.Б. Ашхотова, Д.А. Крымщокимова // Известия РАН, серия физическая. – 2014. – Т. 78. № 8. – с. 995-997.

88. Дементьев А.П. Химическое состояние атомов углерода на поверхности наноалмазных частиц / А.П. Дементьев, К.И. Маслаков // ФТТ. – 2004. – Т. 46. Вып. 4. – с. 662-664.

89. Sevier K. D. Low Energy Electron Spectroscopy / Sevier K. D. – New-York 1972. Wiley-Interscience. – pp. 356.

90. Зигбан К. Электронная спектроскопия: монография / К. Зигбан [и др.]. – М., Мир. 1971. – 495 с.

91. Комарницкая Е.А. Спектроскопические методы исследования. Электронная оже-спектроскопия: учебное пособие / Е.А. Комарницкая. – М., МИСиС, 2016. – 97 с.

92. Дроздов М.Н. Использование кластерных вторичных ионов  $\text{Ge}_2^-$ ,  $\text{Ge}_3^-$  для повышения разрешения по глубине при послойном элементном анализе полупроводниковых гетероструктур GeSi/Si методом ВИМС / М.Н. Дроздов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44. Вып. 4. – с. 418-421.

93. Бер Б.Я. ВИМС профилирование гетероструктур GaAs/ $\delta$ AlAs/GaAs/... с помощью многоатомных ионизованных кластеров кислорода / Б.Я. Бер [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2004. Т. 30. Вып. 19. – с. 80-86.

94. Вирич В.Д. Использование вторично-ионной эмиссии для изучения процессов формирования покрытий Cr-N на алюминии / В.Д. Вирич, А.Г. Гугля, В.А. Шкуропатенко // Вопросы атомной науки и техники. – 2003. – № 6. – с. 102-106.

95. Векилова Г.В. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия: конспект лекций / Г.В. Векилова, А.Н. Иванов. – М. МИСиС. 2007. – 41 с.

96. Зеер Г.М. Применение сканирующей электронной микроскопии в решении актуальных проблем материаловедения / Г.М. Зеер, О.Ю. Фоменко, О.Н. Ледяева // Journal of Siberian Federal University. – 2009. – Chemistry. 4. – с. 287-293.

97. Пашкев И.Ю. Растровая электронная микроскопия и рентгеноспект-

ральный микроанализ: учебное пособие / И.Ю. Пашкев, О.В. Самойлова, В.И. Гераскин, Т.Н. Лонзингер. – Челябинск: Юж.-УрГУ, 2015 – 49 с.

98. Шатохин А.Н. Основы методов электронной микроскопии в диагностике наноматериалов: учебно-методическое пособие / А.Н. Шатохин. – М., МГУ, 2014. – 21 с.

99. Томас Г. Просвечивающая электронная микроскопия материалов: монография / Г. Томас, Дж. М. Гориндж. – М.: Наука. 1983. – 320 с.

100. Williams D.B. Transmissions Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science / Williams D.B., Carter C.D. – Berlin: Springer Science + Business Media 1996, 2009 – pp. 779

101. Синдо Д. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия: монография / Д. Синдо, Т. Оикава. – М.: Техносфера, 2006. – 255 с.

102. Детлаф. А.А. Курс физики. В 3-ёх томах: учебник. Т. 3. Волновые процессы, оптика, атомная и ядерная физика / А.А. Детлаф, Б.М. Яворский. – М.: Наука, 1989. – 511 с.